N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE EN METALLURGIE

par

Jacqueline FAURE-DELOCHE

Etude de la préparation de monocristaux de béryllium à très faible désorientation cristalline

---

Soutenue le 20 juin 1973 devant la Commission d'Examen

MM. P. DESRE Président

F. DURAND
G. SAINFORT } Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534920_0021

N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE EN METALLURGIE

par

Jacqueline FAURE-DELOCHE

Etude de la préparation de monocristaux de béryllium à très faible désorientation cristalline

---

Soutenue le 20 juin 1973 devant la Commission d'Examen

MM. P. DESRE Président

F. DURAND
G. SAINFORT } Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel Cau

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphilligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALISSOT François	Mathématiques pures
MM.	GALVANI Octave	Mathématiques pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémélologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques pures
M.	STEPHENS Michaël	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

MM.	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
MM.	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORS Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKI Elie	Physique
	BENSAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biolohie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Franis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	Joly Jean-René	Mathématiques pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques pures
MM.	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean-Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
MM.	SIDNEY STUARD	Mathématiques purcs
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Monsieur le Professeur P. DESRE, Conseiller Scientifique au Commissariat à l'Energie Atomique, me fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Je le prie d'accepter mes remerciements les plus vifs.

Mes remerciements vont également à Monsieur G. SAINFORT, Chef de la Section d'Etudes Métallurgiques, qui a bien voulu participer à ce jury.

Monsieur le Professeur F. DURAND a bien voulu s'intéresser à mon travail et me faire profiter de ses précieux conseils. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

Je suis heureuse d'exprimer ici toute ma reconnaissance à Monsieur B. SCHAUB, du laboratoire d'Etudes et de Technologie Industrielle, pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour l'aide précieuse qu'il m'a toujours prodiguée.

Monsieur Y. MALMEJAC, Chef du Laboratoire de Physique de la Solidification, m'a patiemment suivie et conseillée tout au long de ce travail. Je le prie d'accepter mes remerciements les plus sincères et je tiens à lui exprimer ici ma très profonde gratitude.

Cette étude a été effectuée au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble dans le Laboratoire d'Etudes de la Physique de la Solidification, et je remercie en la personne de Monsieur J.C. BLIN, Chef du Département de Métallurgie, le Commissariat à l'Energie Atomique.

J'exprime mes remerciements et ma profonde sympathie à tous mes camarades de laboratoire pour leur aide compétente et leur amitié. Je remercie tout particulièrement Monsieur P. DUSSERRE pour le travail photographique très important qu'il a effectué.

TABLE DES MATIERES

	pages
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I METHODES DE CARACTERISATION	3
I.1. PRESENTATION DU PROBLEME	3
I.2. DIAGRAMMES DE LAUE EN RETOUR	5
I.3. REVELATION THERMIQUE	6
CHAPITRE II TIRAGE CZOCHRALSKY	14
II.1. OBSERVATIONS RELATIVES AU TIRAGE	14
II.2. INFLUENCE DU CUIVRE SUR LE DOMAINE D'EXISTENCE DE LA PHASE CUBIQUE CENTREE	16
II.3. TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DU BERYLLIUM	18
CHAPITRE III TRAITEMENTS THERMIQUES POUR ELIMINER LA STRUCTURE	22
III.1. INTRODUCTION	22
III.2. METHODES USUELLES DE PREPARATION DANS L'ETAT SOLIDE DE MONOCRISTAUX	23
III.3. CONDITIONS OPERATOIRES DES TRAITEMENTS THERMIQUES	30
III.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX	36
III.5. CONCLUSIONS ET DISCUSSION	43
III.6. COMPARAISON DU TRAITEMENT QUE NOUS PROPOSONS POUR ELIMINER LA STRUCTURE AVEC CEUX MIS AU POINT PAR LES AUTRES AUTEURS	48
CONCLUSION GENERALE	50
REFERENCES	52

INTRODUCTION GENERALE

Le béryllium est un métal très léger qui a été beaucoup étudié en vue de préparer des alliages pour l'aéronautique. Une autre propriété importante de ce matériau est sa très grande transparence à certains rayonnements ; pour cette raison il est utilisé, entre autres, comme fenêtre sur les tubes à rayons X et il serait très intéressant de l'utiliser pour faire des monochromateurs de neutrons. Mais pour cette dernière application il faut des monocristaux dont la désorientation globale soit inférieure à 30 minutes d'arc dans un volume important, au moins 10 mm x 10 mm x 10 mm. Pour résoudre ce problème nous avons étudié la préparation de monocristaux de béryllium en vue d'améliorer leur qualité cristalline.

Dans un premier temps nous avons essayé de préparer de tels monocristaux par solidification selon la méthode de CZOCHRALSKY. Les résultats peu satisfaisants obtenus nous ont conduit, d'une part, à travailler sur des alliages (Be, Cu) et, d'autre part, à préciser une partie du diagramme de phases de ce système. Il faut noter que la présence de cuivre en faibles quantités n'est pas gênante pour l'application nucléaire envisagée. De plus, l'existence de directions préférentielles de croissance nous a conduit à nous intéresser à la transformation allotropique du béryllium, la qualité cristalline médiocre des cristaux bruts de tirage ayant été attribuée à cette transformation.

Pour caractériser les défauts des cristaux nous avons mis au point une méthode permettant de révéler les joints existant entre deux parties de cristal désorientées au moins de 10 minutes d'arc.

Dans un deuxième temps nous avons cherché à améliorer la qualité cristalline des cristaux précédents par des traitements thermiques. Des recuits prolongés en dessous du point de transformation allotropique n'ont pas beaucoup modifié la structure préexistante. Nous avons alors effectué des traitements thermiques plus complexes se composant de cycles thermiques autour du point de transformation allotropique suivis de recuits. Une telle étude a permis de dégager l'influence de certains paramètres : moyennant certaines conditions imposées au cycle, il est possible d'éliminer les défauts au cours d'un recuit suivant un cycle thermique unique.

Avec un tel traitement nous avons obtenu un monocristal présentant dans son ensemble quelques minutes de désorientation.

CHAPITRE I

METHODES DE CARACTERISATION

I-1. PRESENTATION DU PROBLEME

Notre étude sur le béryllium a porté d'une part sur des monocristaux bruts de tirage CZOCHRALSKY et, d'autre part, sur ces cristaux après des traitements thermiques de recuit. La qualité cristalline est différente dans chacun des cas et nécessite des méthodes de caractérisation particulières.

I-1.1. Caractérisation des cristaux bruts de solidification

Il faut orienter les cristaux et évaluer leur qualité cristalline en relation avec les conditions des différents essais.

La perfection des cristaux bruts de solidification étant moyenne (30' à plusieurs degrés de désorientation), il n'est pas nécessaire de faire appel à des méthodes de caractérisation très précises, et nous en avons choisi deux très simples :

- d'une part la révélation chimique : elle met en évidence les grains désorientés de quelques degrés par différence de réflectivité optique après attaque. Ceci permet donc d'obtenir

.../

une vue d'ensemble du cristal, quelles que soient ses dimensions.

- d'autre part les diagrammes de Laue : ils permettent d'orienter le cristal et indiquent les désorientations supérieures à 30' contenues dans un volume de cristal de l'ordre de 1 mm^3.

I-1.2. Caractérisation de l'effet des traitements thermiques

Les échantillons venant des traitements thermiques sont des cubes de 10 mm de côté dont la désorientation varie de quelques degrés à quelques minutes.

Pour obtenir une appréciation globale de la qualité cristalline les méthodes de topographie par rayons X ne conviennent pas car aucune ne couvre une gamme de désorientations aussi étendue.

D'autre part, les figures de corrosion chimique ou électrochimique ne révèlent pas toujours tous les joints de grains (1) ; par ailleurs, étant très fines, elles nécessitent l'observation au microscope avec un fort grossissement, ce qui ne permet pas d'avoir un champ suffisant pour obtenir l'image de l'échantillon dans son ensemble.

Pour révéler les défauts des cristaux nous avons mis au point une méthode de révélation thermique qui produit des contrastes visibles à l'oeil et aisément photographiables. Elle présente en outre l'avantage d'être pratiquée dans le four utilisé pour les traitements thermiques. Mais c'est une méthode qualitative qui ne renseigne pas sur les valeurs des désorientations et, en complément, nous avons utilisé les diagrammes de Laue pour orienter les cristaux et pour mesurer les désorientations les plus importantes.

I-2. DIAGRAMMES DE LAUE EN RETOUR

La méthode de Laue est une méthode de diffraction de rayons X, facile à mettre en oeuvre, et qui donne l'image des différentes familles de plans réticulaires contenues dans un petit volume du cristal.

Le spectre complet de rayons X émis par une anticathode métallique est envoyé sur l'échantillon sous la forme d'un pinceau collimaté. Au point d'incidence du faisceau chaque famille de plans réticulaires réfléchit une longueur d'onde telle que la relation de Bragg soit vérifiée. Le faisceau étant de petites dimensions chaque famille de plans réticulaires a pour image une petite tache sur un film placé entre la source et l'échantillon.

Ainsi lorsque la direction du faisceau incident est parallèle à un axe de symétrie du cristal cette symétrie se retrouve dans la disposition des taches sur le film. En comparant un diagramme avec des diagrammes types il est possible d'orienter le cristal.

Si le faisceau incident rencontre plusieurs grains dans le cristal chaque grain réfléchit les rayons X indépendamment et les diagrammes se superposent : si les grains sont désorientés de quelques degrés cela conduit à un dédoublement des taches sur le film (figure 1). La résolution de la méthode est de 30', c'est-à-dire qu'une tache se dédouble lorsque les grains correspondants sont désorientés au moins de 30'.

Ceci nous permet de distinguer deux catégories de cristaux :

- les cristaux dans lesquels se trouvent des grains en nombre limité ; ceci se traduit par un diagramme de Laue dédoublé seulement lorsque le faisceau incident rencontre un joint de grain.

.../

Fig. 1

Fig. 2

Diagrammes de LAUE en retour, faisceau de rayons X parallèle à l'axe [0001]

1) Le dédoublement des taches indique la présence de deux grains désorientés de 1° environ.
2) L'élargissement des taches est dû aux déformations du réseau cristallin.

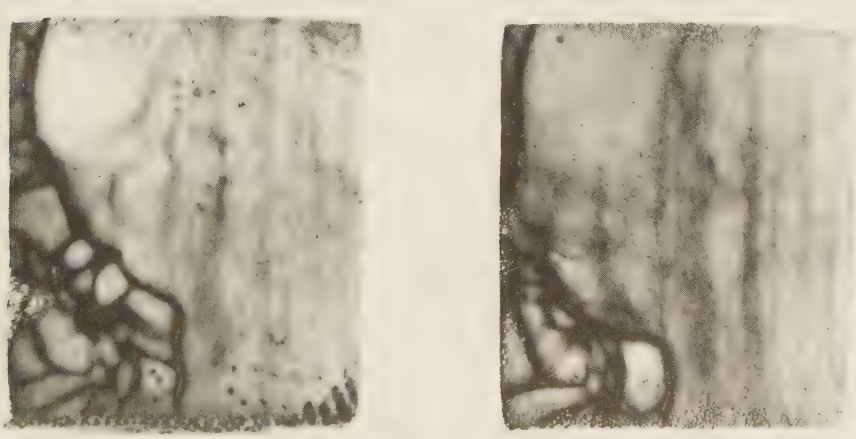


Fig. 3 Correspondance des réseaux de lignes thermiques produits par deux traitements successifs séparés par un polissage mécanique (x 5)

- les cristaux dans lesquels une macromosaïque existe, et dans ce cas les taches de Laue apparaissent décomposées quel que soit le point d'impact du faisceau.

Si la portion de cristal concernée par la réflection présente des distorsions importantes cela se traduit par une déformation des taches (figure 2). En fait, le béryllium est très transparent aux rayons X et les taches sont le plus souvent allongées radialement car l'épaisseur de cristal qui réfléchit est importante. Cet allongement est moins important lorsque le béryllium est dopé en cuivre ce qui le rend plus absorbant ; il disparaît lorsque la perfection du réseau augmente.

La méthode de Laue permet donc d'orienter les cristaux et renseigne sur la qualité cristalline, indiquant d'une part la présence de parties monocristallines ou au contraire de blocs désorientés en tous points et, d'autre part, celle de distorsions.

Cette méthode reste cependant d'un usage limité parce qu'elle est ponctuelle et que sa résolution descend difficilement en dessous de 30'.

I-3. REVELATION THERMIQUE

I-3.1. Mode opératoire

Le béryllium, allié ou non, chauffé à 1240°C sous atmosphère réduite d'argon ou d'hélium (7.10^{-1} torr), présente en surface un réseau de lignes aux contours très nets.

Pour assurer une bonne reproductibilité à nos observations nous avons adopté un mode opératoire bien défini.

Les cristaux sont polis mécaniquement sans qu'il soit fait appel à une attaque chimique, car le béryllium "se pique"

.../

facilement, ce qui diminue le contraste dû à l'attaque thermique.

Après polissage, les cristaux sont placés dans le four comme pour les recuits ; l'enceinte est soigneusement dégazée avant remplissage d'hélium sous une pression de 7.10^{-1} torr.

Le four est ensuite chauffé jusqu'à 1240°C, température maintenue quelques minutes. Le refroidissement s'effectue alors lentement (en 48 h environ) comme dans le cas des traitements de recuit pour ne pas risquer de produire des contraintes.

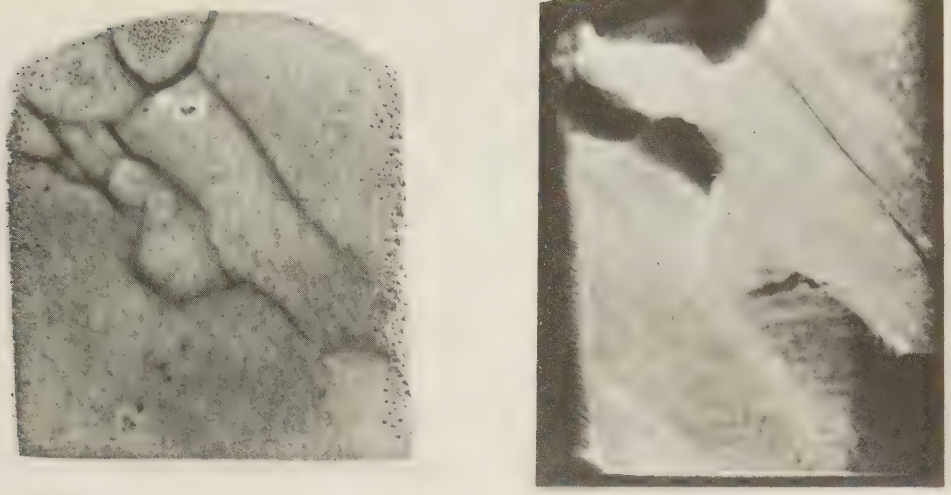
Lorsque, exceptionnellement, le traitement de caractérisation risquait d'être long par rapport au temps de recuit, nous avons effectué un refroidissement brutal pouvant atteindre $100°C.s^{-1}$.

I-3.2. Identification des lignes observées

Les lignes thermiques sont très adhérentes et sont parfaitement reproductibles. La figure 3 montre les lignes thermiques produites sur un échantillon par deux traitements successifs séparés par un polissage mécanique. Les mêmes lignes existent dans les deux cas et les différences observées proviennent de l'inclinaison du joint entre les deux grains.

Nous avons identifié les lignes révélées thermiquement sur le béryllium aux traces des joints et des sous-joints. Chaque fois que les échantillons présentaient des lignes correspondant à des désorientations importantes nous avons obtenu par diagrammes de Laue des taches dédoublées. Lorsque la désorientation était plus faible nous avons comparé le réseau des lignes thermiques à la cartographie des joints de grains obtenue par topographie aux rayons X en réflection ; la figure 4 montre que la corrélation est très bonne. D'autre part, ce contrôle indique que tous les joints et sous-joints sont effectivement

.../



a) lignes thermiques (x 5)

b) topographie Berg-Barrett (x 6)

Fig. 4 Corrélation entre le réseau de lignes thermiques et la cartographie des joints de grains obtenue par topographie Berg-Barrett.

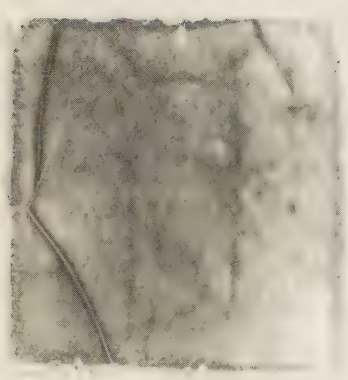


Fig. 5 Aspect macrographique du liseré thermique (x 5)

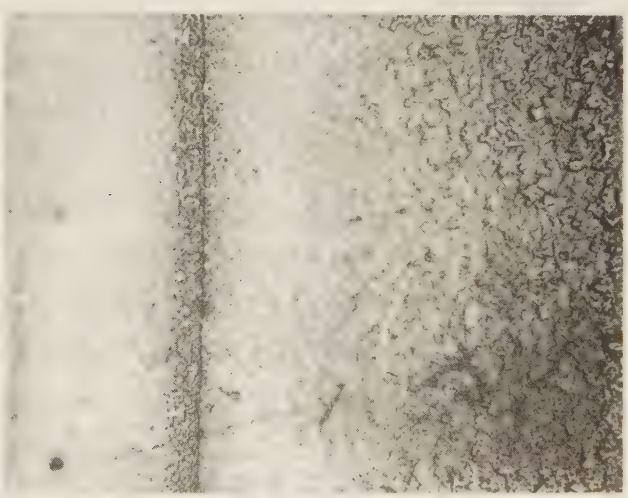


Fig. 6 Aspect micrographique du liseré thermique (x 225)

révélés thermiquement. Ceci est vrai tant que la désorientation entre les grains ne devient pas inférieure à 10' d'arc. En dessous de cette valeur le contraste des lignes n'est plus nettement perceptible.

I-3.3. Aspect du contraste

Le contraste thermique obtenu à l'aplomb des joints est en fait assez complexe. Nous ne l'avons pas étudié de manière systématique mais nos observations expérimentales permettent quelques remarques.

D'une manière générale, la zone contrastée à l'aplomb des joints est large. En fait, le joint se "voit" surtout par le double liseré qui l'entoure ; ce liseré apparaît plus sombre que la matrice en éclairage normal (figure 5). Au microscope le joint a le même aspect que la matrice tandis que le liseré a un aspect différent, plus lisse (figure 6). Parfois, au centre du joint apparaît une ligne de piqures thermiques de formes irrégulières. Nous trouvons le même contraste dans un cas de fracture entre deux grains (figure 7) ; ceux-ci sont désorientés de moins de 4' entre eux, comme le montre la topographie par rayons X en réflection (figure 8).

Indépendamment du contraste thermique à l'aplomb des joints, nous observons sur les échantillons de béryllium des cratères d'évaporation de forme hémisphérique. Leur répartition est aléatoire et, le plus souvent, leur densité est plus importante au voisinage des arêtes de l'échantillon (figure 9). Ce phénomène se superpose dans tous les cas aux lignes thermiques qui révèlent les joints, et la densité des cratères croît avec la longueur du maintien à haute température.

Un autre aspect des lignes thermiques peut être souvent observé, le contraste se réduisant alors à un liseré (figure 10).

.../

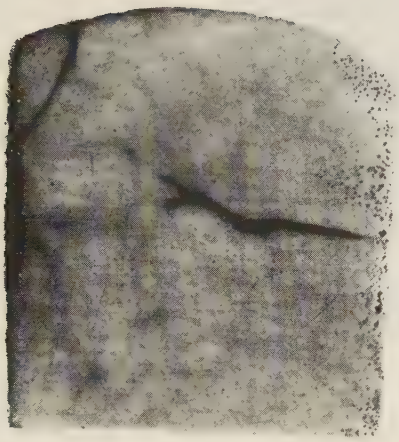


Fig. 7 Révélation thermique d'une fracture (x 5)

Fig. 8 Topographie en réflexion de la fracture précédente. Divergence du faisceau de rayons X : 4' (x 5)

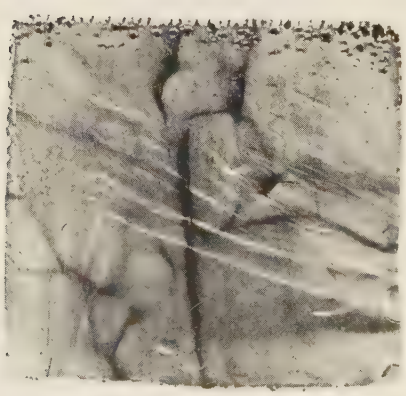


Fig. 9 Cratères d'évaporation au voisinage des arêtes de l'échantillon (x 5)

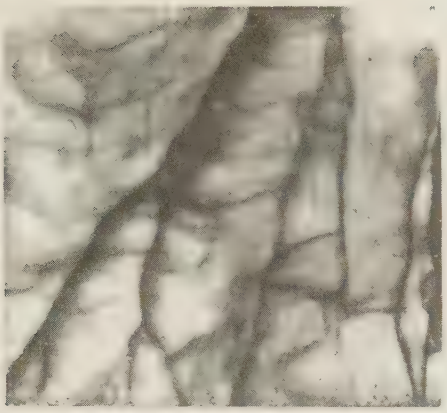
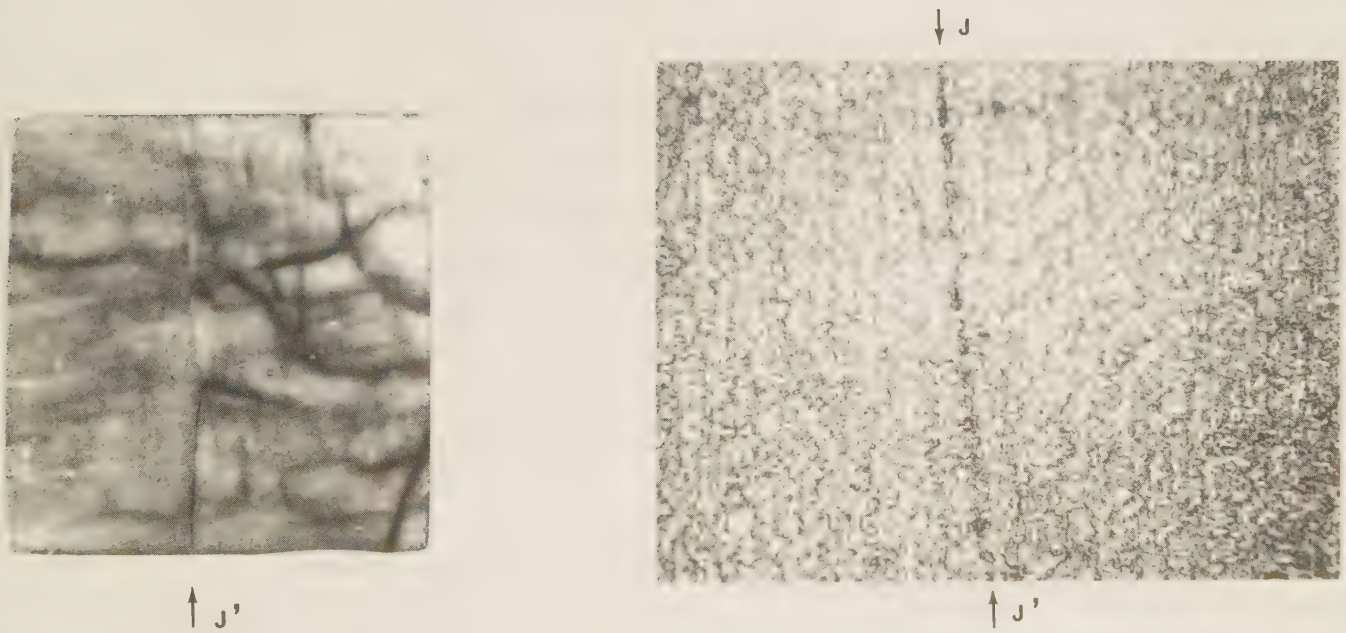


Fig. 10 Contraste thermique réduit à un liseré unique
Aspect macrographique (x 5)



a) aspect macrographique (x 5)

b) aspect micrographique (x 225)

Fig. 11 Cas particulier où le joint entre deux grains désorientés de plusieurs degrés n'est pas révélé par un liseré thermique

Ceci se produit plutôt lorsque la désorientation entre les grains devient inférieure au degré. Le contraste devient de plus en plus flou quand la désorientation diminue et il n'est plus nettement perceptible en dessous de 10'.

Il apparaît parfois un contraste tout à fait différent, les joints étant dessinés par de véritables piqures thermiques et le liseré n'existant plus (figure 11). Nous n'avons pu observer ceci assez fréquemment pour formuler une explication relative à ce dernier point.

I-3.4. Discussion

L'aspect du contraste produit thermiquement aux joints et aux sous-joints de grains dépend à la fois du métal et du traitement thermique.

Nous avons observé comme d'autres auteurs (2) (3) (4) que le liseré est d'autant plus large que la vitesse de refroidissement est plus faible. Dans notre cas cette largeur varie de 80 à 250 µ, alors qu'elle est plus faible pour les autres auteurs : 0,5 à 10 µ(4), 45µ (2), 150µ (5). La largeur plus importante que nous observons est certainement due à la température élevée à laquelle nous portons les échantillons, la vitesse de refroidissement étant identique pour WYON (5), par exemple.

Contrairement à LACOMBE (3) il n'est pas nécessaire d'opérer à l'air pour obtenir le contraste dans notre cas, mais il faut noter à ce propos que le béryllium est plus oxydable que l'aluminium et que nous travaillons à température plus élevée. De plus, nous avons toujours obtenu ces figures quels que soient les traitements préalables subis par les échantillons.

Les travaux de DOHERTY (2) sur l'aluminium ont mis en évidence des zones dépourvues de figures d'attaque thermique à l'aplomb des joints de grains. Des observations sur la cinétique

.../

de formation de ces figures conduisent l'auteur à attribuer ce phénomène à la condensation des lacunes lors du refroidissement. Cependant, la pureté de l'aluminium n'est pas précisée.

WYON (6) étudie l'influence d'additions de 2 à 300 p.p.m. de fer dans de l'aluminium pur sur la formation des lignes thermiques, et ses conclusions rejoignent celles de DOHERTY quant au rôle joué par les lacunes. Il faut cependant noter que le fer est très peu soluble dans l'aluminium puisque pour 2 p.p.m. la température limite de solubilité est 340°C.

Lors de l'étude de bicristaux orientés d'aluminium pur, GOUX (7) a mis en évidence par attaque chimique un phénomène de "corrosion inversée". Il observe qu'il n'y a pas d'attaque chimique au voisinage des joints et que le sillon intergranulaire est le plus souvent visible. L'interprétation de GOUX est que des impuretés protègent les régions intergranulaires contre la corrosion.

Au contraire, UNWIN (4) relie ses observations d'attaque thermique en surface à l'observation de précipités au microscope électronique. Il observe des zones sans précipité au voisinage des joints.

Les différents travaux cités montrent qu'il n'y a pas d'explication générale au phénomène de révélation thermique des joints de grains, aussi avons-nous cherché à déceler d'éventuels précipités à l'aide de la microsonde ionique et de la microsonde de Castaing :

- à l'aide de la microsonde ionique nous avons étudié la répartition de l'oxygène. Le principe de cette méthode est simple : l'impact d'un faisceau d'ions de quelques kilo-électron-volts d'énergie arrache des atomes à la cible frappée ; ces atomes sont en partie ionisés et servent à analyser la composition

.../

locale de l'échantillon. Cette technique permet donc le dosage d'un élément en divers points et à diverses profondeurs puisque les couches étudiées sont systématiquement détruites.

Cette méthode n'a pas permis de déceler une quelconque variation de la composition au voisinage des joints de grains. L'oxyde décelé apparaît sous forme de grains répartis de façon aléatoire.

- la microsonde de Castaing permet également une analyse locale de la composition ; l'interaction d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon produit différents effets : rétrodiffusion d'électrons primaires, émission d'électrons secondaires, émission de rayons X... L'analyse des rayons X émis permet de distinguer les différents éléments présents d'après les longueurs d'ondes caractéristiques que chacun d'eux émet.

L'étude d'échantillons de béryllium à 0,3 at. % de cuivre n'a fait apparaître aucune ségrégation aux joints de grains. La répartition du cuivre est uniforme et les impuretés : fer, aluminium, silicium, se trouvent sous forme de précipités coalescés répartis au hasard.

Cependant l'étude au microscope électronique d'échantillons de béryllium de même qualité que les nôtres par SCOTT (8) a fait apparaître des microprécipités aux joints de grains. La répartition de ces précipités est très liée aux traitements thermiques subis par l'échantillon. Il n'est donc pas impossible que de tels microprécipités puissent exister dans notre cas. Nous n'avons malheureusement pas pu effectuer d'étude en microscopie électronique pour éclaircir ce point.

I-3.5. Conclusions

Bien que nous n'ayons pu expliquer avec précision les

.../

mécanismes qui conduisent à une telle révélation des joints de grains et sous-joints de grains, nous avons réussi à établir avec certitude la corrélation existant entre le contraste observé et le réseau des joints de grains. Ceci nous a fourni un moyen très commode pour caractériser l'effet des traitements thermiques sur les défauts de structure du béryllium.

La sensibilité de la méthode atteint 10 minutes d'arc, ce qui s'est avéré tout à fait suffisant. Evidemment, dans le cas de monocristaux ne présentant aucune ligne thermique nette, nous avons fait appel à la topographie par rayons X en réflexion pour obtenir des informations plus précises.

Nous avons vérifié que le traitement ne modifie pas les défauts de structure des cristaux ; ceci est vrai chaque fois qu'il s'agit de cristaux dont la structure est stable : bruts de CZOCHRALSKY ou ayant subi un recuit de longue durée. Mais pour caractériser les cristaux dont la structure est instable, par exemple les cristaux trempés à partir de la phase cubique, le temps très bref de la caractérisation suffit à permettre la recristallisation. Cela n'a pas été une cause d'erreur car les échantillons bruts de recuit présentent déjà le phénomène de révélation thermique, l'image étant alors partiellement brouillée par des effets de surface : nous avons ainsi pu comparer l'aspect avant et après le traitement thermique de caractérisation.

Les termes employés pour définir les défauts de structure des cristaux au cours des chapitres suivants se rapportent à la répartition des lignes thermiques : ainsi le terme de "structure" désigne l'ensemble des joints de grains et sous-joints de grains révélés par les lignes thermiques ; le terme de "sous-structure" désigne l'ensemble des lignes thermiques intérieures à un grain dans le cas où les grains apparaissent

.../

définis sans ambiguité ; la"macromosaïque" est un cas particulier de structure qui peut être résolu en contours fermés de lignes thermiques ; dans ce dernier cas il est très difficile de distinguer les joints de grains des sous-joints de grains.

CHAPITRE II

TIRAGE CZOCHRALSKY

II-1. OBSERVATIONS RELATIVES AU TIRAGE

Dans la méthode de CZOCHRALSKY, des monocristaux sont préparés par tirage sur germe à partir d'un bain liquide. C'est une méthode classique, et par rapport à celle de BRIDGMANN elle présente l'avantage d'éviter tout contact entre le cristal et le creuset ; par rapport à la méthode de la zone flottante elle donne une plus grande latitude pour faire varier le diamètre du cristal.

Les tableaux I et II rassemblent les résultats obtenus par cette méthode dans la préparation de monocristaux de béryllium et d'alliages béryllium-cuivre. Les indications portées dans ces tableaux concernent : la nature du bain, la provenance du germe et ses caractéristiques de dimensions et d'orientation, la vitesse de tirage et les vitesses de rotation du germe et du creuset, la direction de croissance du cristal, la qualité cristalline du cristal obtenu.

Nous n'avons trouvé aucune corrélation entre la qualité cristalline et la vitesse de tirage ou les vitesses de rotation. Certains défauts apparaissent liés à la composition du matériau : ainsi le béryllium non allié se clive avec facilité suivant les plans de base et les cristaux bruts de tirage apparaissent

.../

Echantillon	1348	1349	1359	1366	1398	1400	1408
Nature du bain	SR (a)	SR	CR (b)	CR	SR	SR	CR
Provenance du germe	1347 fusion de zone	1348	1348	1348	1359	1359	1359
Dimensions du germe					6 x 6		
Orientation du germe			$[0001]$	$[0001]$	8° de $[10\bar{1}0]$	8° de $[10\bar{1}0]$	8° de $[10\bar{1}0]$
Vitesse de tirage $mm.h^{-1}$	40	40	40	40	30	25	34
Vitesse de rotation du germe	3	10	10	10	0	10	10
Vitesse de rotation du creuset	10	10	10	10	20	10	10
Direction de croissance du cristal obtenu	8° de $[10\bar{1}0]$	8° de $[10\bar{1}0]$	16° de $[11\bar{2}0]$	$[0001]$			
Qualité cristalline du cristal obtenu	Existence de volumes de 3 quelques mm^3 où les désorientations n'excèdent pas 10'		Macromosaïque 1 à 10°	Cristallites fines. Macromosaïque 2°		Déformations importantes. Désorientations plusieurs degrés	

TABLEAU I

(a) Super raffiné
contient au minimum 99,5 % de Be
Principales impuretés métalliques (ppm) :

Fe	100	Cu	50	Ti	25
Al	200	Mn	30	Zr	50
Ni	60	Ca	100		
S_I	80	Na	100		
Cr	30	Mo	15		
Mg	60	Pb	15		

(b) Commercial raffiné
contient au minimum 99,2 % de Be
Principales impuretés métalliques (ppm) :

Fe	600	Cu	300	Pb	100
Al	400	Mn	50	Ti	50
Ni	300	Ca	200	Zr	100
Si	200	Na	100		
Cr	50	Zn	100		
Mg	100	Mo	20		

déformés par torsion autour de l'axe de tirage. L'addition de cuivre améliore les propriétés mécaniques du matériau et supprime les défauts précédents.

Le cuivre apparaît comme le meilleur dopant possible du béryllium : il présente vis-à-vis de ce métal un domaine important de solubilité totale, et un coefficient de partage "global" égal à l'unité, c'est-à-dire qu'il se répartit également entre la phase liquide et la phase hexagonale au cours de la solidification. De plus, son coefficient d'hétérodiffusion est élevé ce qui a pour effet de réduire ou même de supprimer toute ségrégation. Les premiers tirages d'alliages (Be, Cu) ayant semblé prometteurs nous avons alors cherché à savoir si la présence de cuivre pouvait modifier le domaine de stabilité de la phase cubique, contrairement au diagramme existant. Ceci a été étudié par analyse thermique différentielle et fait l'objet du deuxième paragraphe de ce chapitre.

A la sortie du four de tirage les cristaux se présentent sous la forme de cylindres plus ou moins réguliers dont la longueur varie de 30 à 50 cm et dont le diamètre atteint 4 cm. La qualité cristalline de ces cristaux est alors très irrégulière. Il est apparu souvent que les cristaux dont la qualité locale est la meilleure présentent par ailleurs les joints de grains de plus forte désorientation, celle-ci atteignant parfois 20°. Au contraire, certains cristaux peuvent présenter en tout point des désorientations de l'ordre de 1° à 3°. Les meilleurs résultats obtenus sont d'une part 10' de désorientation dans un volume de 25 mm^3, d'autre part 30' de désorientation dans 500 mm^3.

L'imperfection des cristaux de béryllium ainsi obtenus par tirage CZOCHRASLKY a été attribuée à la transformation allotropique que subit le matériau à environ 20°C en-dessous de son point de fusion. En effet, le béryllium se solidifie

.../

avec une structure cubique centrée et se transforme ensuite pour devenir hexagonal compact, forme stable à la température ambiante. Cette transformation s'accompagne d'une augmentation du volume spécifique de 3,6 % (9) ce qui engendre de très nombreux défauts de structure susceptibles d'évoluer pour former des joints de grains.

Lors du tirage CZOCHRALSKY des directions préférentielles de croissance apparaissent. Pour le béryllium pur l'axe de croissance est situé soit à 3° de la direction $[10\bar{1}0]$, soit à 16° de la direction $[11\bar{2}0]$. La direction [0001] est instable et se traduit par une mauvaise qualité cristalline. Dans le cas du béryllium allié l'angle entre l'axe de croissance et la direction $[11\bar{2}0]$ varie de 8° à 14°. Dans le troisième paragraphe de ce chapïtre nous essayons de relier ces orientations préférentielles de croissance à l'existence de la transformation allotropique.

II-2. INFLUENCE DU CUIVRE SUR LE DOMAINE D'EXISTENCE DE LA PHASE CUBIQUE CENTREE

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) permet de détecter les changements d'état par la variation d'enthalpie qui les accompagne.

L'échantillon et un témoin sont placés dans un four dans des positions leur assurant une symétrie thermique satisfaisante. Un thermocouple est en contact avec chacun d'eux et les deux forces électro-motrices enregistrées en opposition sont équilibrées en l'absence de changement d'état. Le passage d'une transformation de phase se traduit sur l'enregistrement par un pic dont la figure 12 montre un exemple.

Les diagrammes de phases du système Be-Cu existant dans la littérature (10) sont très imprécis dans le domaine

.../

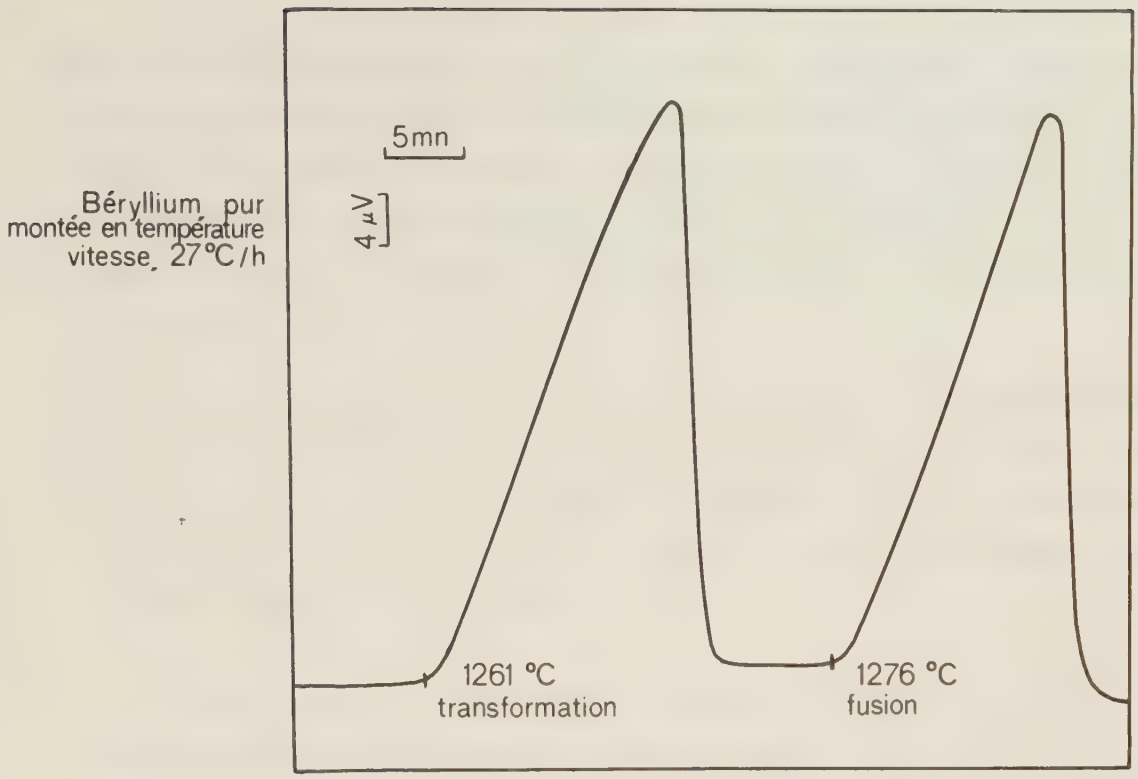


Fig. 12 Pics d'analyse thermique différentielle

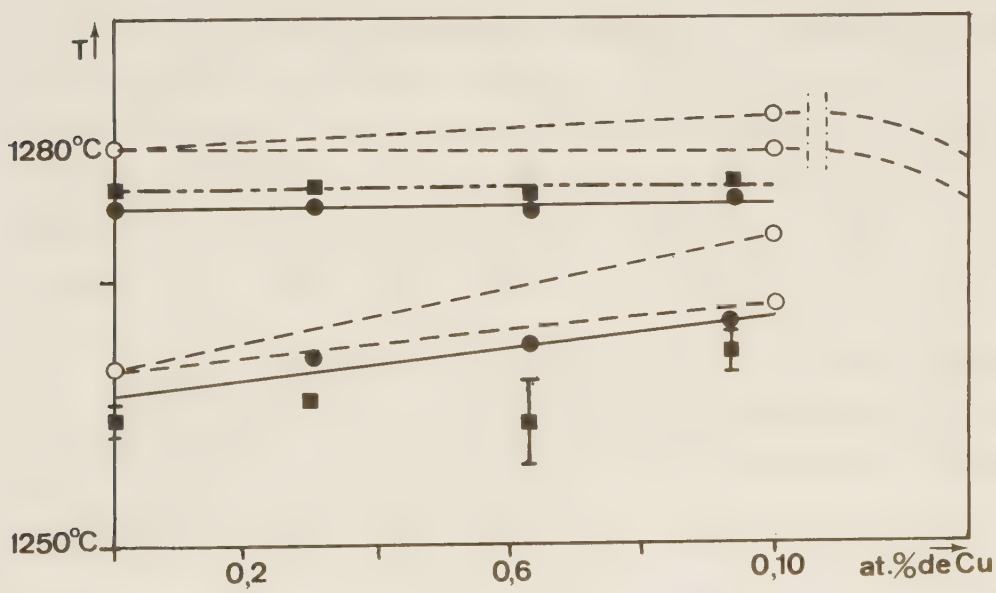


Fig. 13 Résultats obtenus par analyse thermique différentielle

○ Gelles and Coll. (10)

● présent travail, montée de la température

■ présent travail, descente de la température

des faibles concentrations en cuivre. Cependant ils indiquent que le cuivre ne modifie pas sensiblement le domaine d'existence de la phase cubique centrée pour des concentrations faibles. Nous avons cherché à préciser ce point à la suite des résultats prometteurs obtenus lors du tirage d'alliages (Be, Cu).

Les résultats que nous avons obtenus, en fonction de la vitesse de variation de la température et de la teneur en cuivre, sont rassemblés dans le tableau III. Les résultats sont reportés sur la courbe de la figure 13 en même temps que ceux trouvés dans la littérature (10).

Les mesures effectuées indiquent que la température de fusion est pratiquement indépendante de la vitesse de chauffage et de la composition en cuivre dans le domaine étudié. La température de transformation au chauffage est pratiquement indépendante de la vitesse de chauffage, elle augmente légèrement avec la teneur en cuivre. La température de solidification apparaît constante lorsque la vitesse de refroidissement et la teneur en cuivre varient ; il se produit une surfusion de l'ordre de 1°C. Les valeurs trouvées pour la température de transformation au refroidissement sont fluctuantes et le retard à la transformation varie de 5°C à 29°C sans que ceci puisse être relié formellement aux paramètres.

Ces expériences nous permettent d'ajouter quelques points à l'extrémité riche en béryllium du diagramme de phases Be-Cu. Ils précisent le diagramme tout en confirmant l'allure générale trouvée dans la littérature.

L'adjonction de faibles teneurs de cuivre ne permet donc pas de modifier sensiblement l'étendue du domaine d'existence de la phase cubique. En fait, les tirages d'alliages (Be, Cu) qui ont été poursuivis parallèlement à l'étude par A.T.D. ont produit des cristaux de qualité très irrégulière mais dont

.../

Montée de la température				Descente de la température				
échantillon	vitesse °C.h^{-1}	température α → β °C	point de fusion °C	échantillon	vitesse °C.h^{-1}	température β → α °C	retard à la transformation °C	point de solidification °C
Be pur	26,6	1261	1276	Be pur	6,75	1260	6	1281
	35,2	1261	1275		27,6	1258	16	1277
					39,4			1277
					450	1258	23	1280
Be-0,31 at % de Cu	5,1	1264	1276	Be-0,31 at% de Cu	13,9			1277
	35	1264	1275		14,1	1261	8	1276
					32	1261	10	1276
Be-0,63 at % de Cu	10	1264	1274	Be-0,63 at% de Cu	13,3	1256	29	1276
	30	1265	1275		17,2	1262	12	1276
	36,8	1265	1276		32,7	1263	5	1276
Be-0,94 at % de Cu	8,4	1267	1276	Be-0,94 at% de Cu	11,1	1263	21	1277
	26,6	1267	1276		30	1266	6	1277

TABLEAU III

la manipulation est facilitée à cause de leur moindre facilité de clivage suivant les plans de base et de leur absence de déformation par torsion.

Il est intéressant de remarquer que les pics de transformation et de fusion obtenus par A.T.D. au chauffage ne sont nettement séparés que pour des vitesses de chauffage inférieures ou égales à $30°C.h^{-1}$. Cette observation sera exploitée au cours du troisième chapitre.

II-3. TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DU BERYLLIUM

L'existence de la transformation allotropique du béryllium qui se produit à 20°C en-dessous du point de fusion est établie avec certitude depuis 1959 (11). Les paramètres de la phase β (cubique centrée) ont été mesurés à haute température car cette phase n'a encore jamais pu être trempée (11) (12). Cependant le mécanisme de la transformation n'est pas connu. L'existence de directions préférentielles de croissance lors de la solidification unidirectionnelle du béryllium nous a conduit à nous intéresser à cette transformation.

Nous avons cherché en premier lieu si un schéma classique de transformation martensitique pouvait être appliqué car il entraîne des relations cristallographiques reproductibles entre les phases. Nous avons pris comme schéma celui des métaux subissant une transformation allotropique du même type que celle du béryllium : zirconium, titane, lithium, c'est-à-dire :

phase cubique centrée (haute température) → phase hexagonale compacte (basse température)

Dans ces divers cas les relations d'orientation, connues sous le nom de relation de BURGERS (13), sont les suivantes :

.../

$$(10\bar{1})_\beta \;//\; (0001)_\alpha$$

$$[111]_\beta \;//\; [11\bar{2}0]_\alpha$$

La figure 14 montre comment l'hexagone de base se construit à partir des atomes du plan $(10\bar{1})\beta$. La transformation martensitique est représentée par des mouvements d'atomes dans le plan $(10\bar{1})\beta$ qui devient $(0001)_\alpha$, elle affecte donc simplement les atomes plan par plan.

Mais ce schéma de la transformation martensitique ne permet pas d'expliquer les directions préférentielles observées dans le cas du béryllium car celles-ci correspondent à un basculement de l'hexagone de base (figure 15) et l'axe [0001] n'est pas invariant, contrairement au schéma martensitique.

Par ailleurs, plusieurs faits nous incitent à penser que la transformation allotropique du béryllium s'effectue par un mécanisme de germination et croissance : d'une part le fait que la phase ß ne puisse coexister avec la phase α en dessous de la température d'équilibre, d'autre part le fait que le passage du point de transformation efface toute texture antérieure. De plus, nous verrons au cours du troisième chapitre que la structure de grain produite par la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ ne présente pas les caractères d'une structure martensitique.

Par un procédé graphique d'accolement de plans cristallographiques, comparable à ceux utilisés dans les cas d'épitaxie, nous avons cherché comment peut se faire la transformation du réseau cubique centré (c.c.) en réseau hexagonal compact (h.c.).

Les directions de croissance les plus courantes des cristaux c.c. sont [100] et [111] . Nous avons éliminé ici

.../

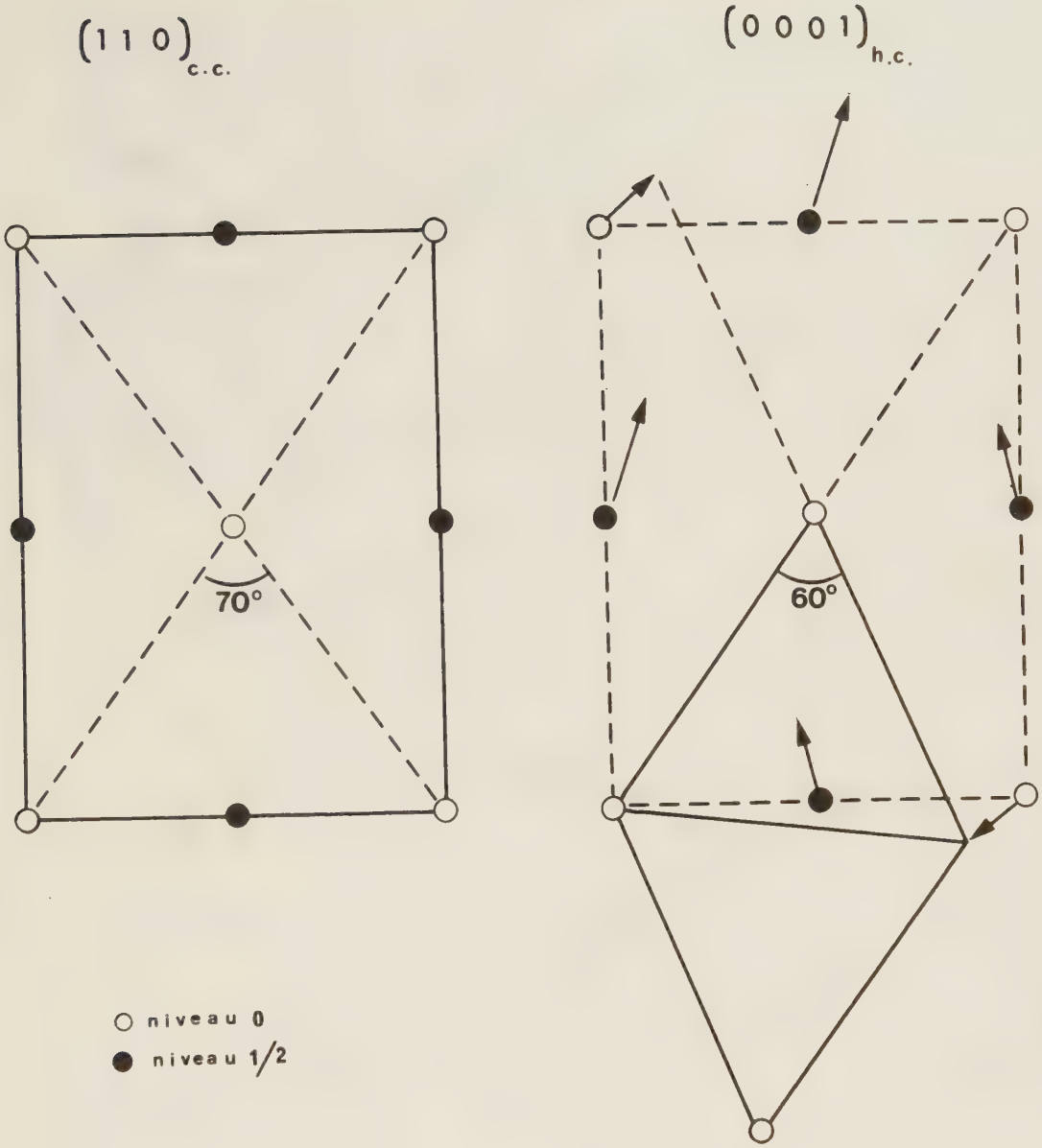


Fig. 14 Schéma de la transformation martensitique du zirconium :

plan $(110)_{c.c.}$ → plan $(0001)_{h.c.}$

(d'après R. GAY (40))

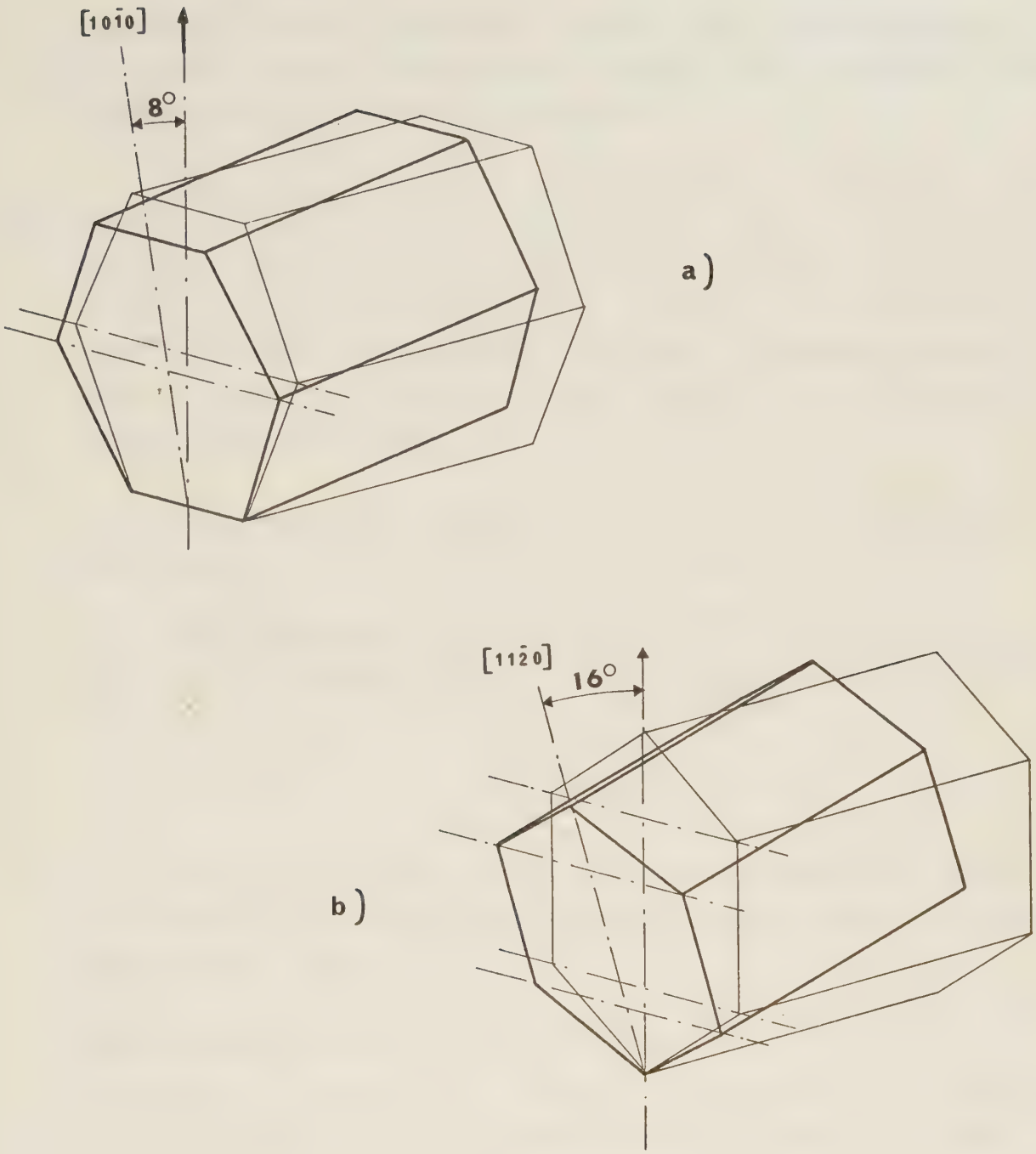


Fig. 15 Schéma des directions préférentielles de croissance du béryllium

a) à 8° de la direction [10$\bar{1}$0]

b) à 16° de la direction [11$\bar{2}$0]

la possibilité de croissance suivant [100] car dans ce cas là il n'apparaît pas de recouvrement possible avec les plans cristallographiques de la phase hexagonale.

Nous avons donc admis au départ que la croissance de la phase c.c. se fait dans la direction [111] et nous avons cherché comment peut se faire la transformation des plans $(111)_{c.c.}$ en plans $(10\bar{1}0)_{h.c.}$ et $(11\bar{2}0)_{h.c.}$. En effet, les deux directions de croissance observées expérimentalement sont : l'une à 8° de la direction $[10\bar{1}0]_{h.c.}$ et l'autre à 16° de la direction $[11\bar{2}0]_{h.c.}$.

Les paramètres adoptés pour les phases α et β à haute température sont ceux de MARTIN and MOORE (11) :

Be β (cubique centré) : $a_o = 2,548$ Å

Be α (hexagonal compact) : au voisinage de la température de fusion

$$a = 2,3435 \text{ Å}$$
$$c = 3,6585 \text{ Å}$$

Nous ne rappellerons ici que les résultats de l'étude graphique de cet accolement dont nous avons exposé le détail précédemment (14).

Transformation $(111)_{c.c.} \rightarrow (10\bar{1}0)_{h.c.}$:

nous avons représenté la répartition atomique dans chacun de ces deux plans puis nous avons cherché à accoler les deux réseaux de telle sorte qu'un maximum de sites atomiques soient en coïncidence. Il apparaît que les réseaux coïncident le mieux lorsque : la direction $[\bar{1}10]_{c.c.}$ est parallèle à la direction $[0001]_{h.c.}$, et la direction $[11\bar{2}]_{c.c.}$ est parallèle à la direction $[11\bar{2}0]_{h.c.}$ (figure 16) ; et le nombre des sites en coïncidence augmente encore pour un angle de 9°40' entre les directions $[\bar{1}10]_{c.c.}$ et $[0001]_{h.c.}$, et un angle de 2°50' entre

.../

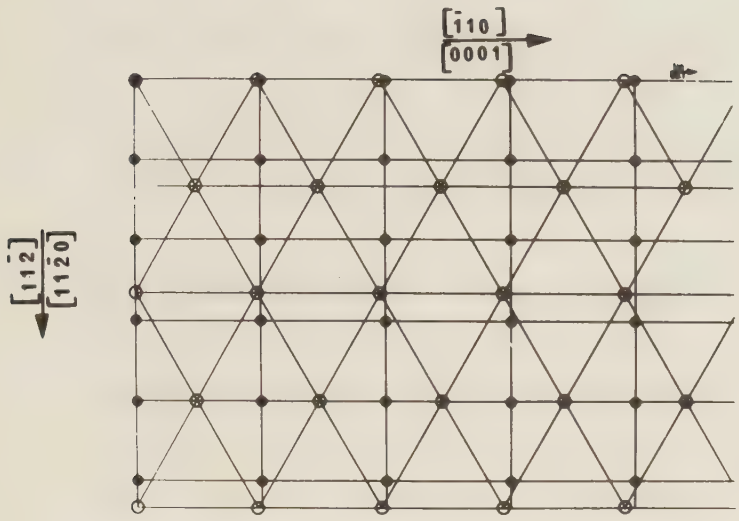


Fig. 16 plan $(111)_{c.c.}$ → plan $(10\bar{1}0)_{h.c.}$

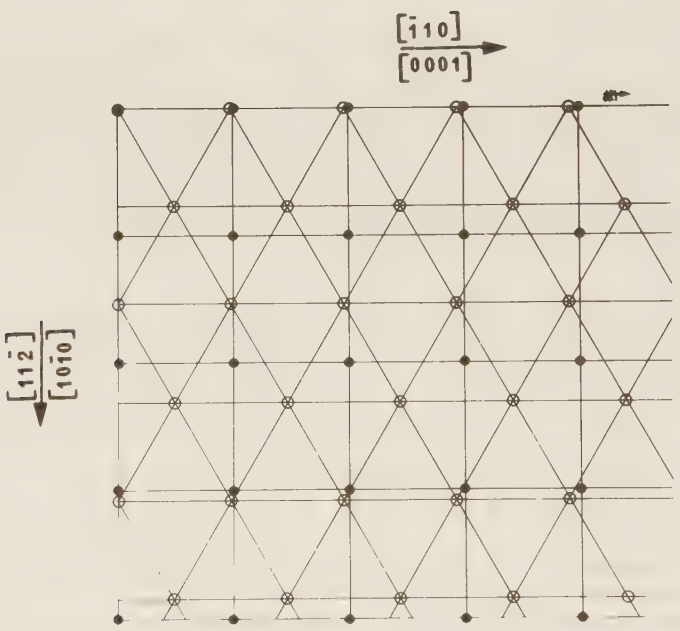


Fig. 17 plan $(111)_{c.c.}$ → plan $(11\bar{2}0)_{h.c.}$

Schémas de la transformation allotropique du béryllium

les directions $[11\bar{2}]_{c.c.}$ et $[11\bar{2}0]_{h.c.}$

La double désorientation envisagée correspond à un angle de 9°55' entre les normales aux plans $(111)_{c.c.}$ et $(10\bar{1}0)_{h.c.}$

Transformation $(111)_{c.c.} \rightarrow (11\bar{2}0)_{h.c.}$: un procédé analogue au précédent conduit à trouver un maximum de sites atomiques en coïncidence pour un angle de 9°40' entre les directions $[\bar{1}10]_{c.c.}$ et $[0001]_{h.c.}$ et pour un angle de 11°50' entre les directions $[11\bar{2}]_{c.c.}$ et $[10\bar{1}0]_{h.c.}$ (figure 17).

Cette double désorientation correspond à un angle de 15°20' entre les normales aux plans $(111)_{c.c.}$ et $(11\bar{2}0)_{h.c.}$.

La concordance des angles expérimentaux et théoriques paraît d'autant plus satisfaisante que, pour la détermination expérimentale de ces angles, nous prenons comme référence une direction géométrique relativement mal définie qui est la "direction de croissance" assimilée à l'axe moyen du barreau.

Un tel schéma de transformation allotropique expliquerait les nombreux défauts créés par celle-ci ; en effet, l'épitaxie envisagée nécessite la création de nombreuses dislocations pour se réaliser car elle ne fait pas correspondre les sites atomiques un à un. De plus, dans un tel cas d'épitaxie "peu stricte" des fluctuations d'orientation peuvent aisément se produire. Les deux mécanismes envisagés doivent avoir une probabilité d'apparition équivalente car les densités de dislocation créées par chacun d'eux sont semblables.

CHAPITRE III

TRAITEMENTS THERMIQUES POUR ELIMINER LA STRUCTURE

III-1. INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les désorientations peuvent atteindre plusieurs degrés dans l'ensemble d'un volume de 1 cm^3 d'un monocristal de béryllium préparé par tirage CZOCHRALSKY. Les observations faites par CHAMPIER (9) sur des monocristaux de béryllium préparés par fusion de zone montrent également l'existence d'une structure importante. Dans les deux cas la présence de la structure peut être attribuée principalement à la transformation allotropique du béryllium, elle apparaît donc quel que soit le procédé de solidification.

Nous avons alors pensé qu'il serait peut-être possible d'éliminer cette structure en effectuant certains traitements thermiques. Jusqu'à présent l'effet de traitements thermiques sur le béryllium a surtout été étudié en relation avec l'évolution des caractéristiques mécaniques et non en termes de perfection cristalline. Nous ne disposions donc au départ d'aucune indication susceptible de nous guider dans le choix d'une méthode.

De simples recuits en phase hexagonale à 1250°C ayant été peu concluants, nous avons examiné divers traitements déjà essayés sur d'autres métaux. Les éléments bibliographiques rassemblés dans le paragraphe III-2 montrent la variété et l'empirisme de la plupart de ces méthodes qui sont assez spécifiques. Ni les mécanismes mis en jeu ni les paramètres intervenant aux diverses étapes des procédés ne sont clairement dégagés. Nous avons choisi d'appliquer au béryllium des procédés par cycles thermiques autour du point de transformation allotropique qui ont été appliqués avec succès à un certain nombre de métaux subissant une transformation allotropique : titane, zirconium, praséodyme, néodyme.

III-2. METHODES USUELLES DE PREPARATION DANS L'ETAT SOLIDE DE MONOCRISTAUX

III-2.I. Introduction

Les méthodes de préparation dans l'état solide de monocristaux sont nombreuses et assez spécifiques. Il est cependant possible de les rassembler en quatre groupes principaux comme le fait AUST (16), les deux premiers présentant un intérêt plus restreint :

- croissance du grain
- recristallisation secondaire
- écrouissage critique
- transformation allotropique

Pour éviter toute ambiguité au cours de l'exposé qui suit il nous paraît nécessaire de rappeler la définition du terme "recristallisation" telle qu'elle a été donnée récemment par LACOMBE (17) : la recristallisation est un mécanisme de retour à l'équilibre après déformation plastique qui est

.../

caractérisé par la migration des joints de grains. La recristallisation s'effectue par :

- absorption des défauts ponctuels par joints migrants,
- réduction de la surface totale des joints de grains.

Il y a deux types principaux de recristallisation :

- Recristallisation primaire : formation, dans la matrice écrouie, de nouveaux grains indépendants qui se développent en l'absorbant. La force motrice est la différence de densité de défauts.

- Recristallisation secondaire : formation de gros grains par croissance de grains préexistants. La force motrice est l'énergie des joints de grains.

III-2.2. Préparation par croissance du grain

Nous citons pour mémoire cette méthode qui est surtout utilisée pour transformer des fils polycristallins de métaux réfractaires en fils monocristallins. Elle utilise le fait que les joints de grains dans les métaux très purs ont une grande mobilité, ce qui permet de les éliminer facilement. Pour obtenir un grain unique il faut opérer avec un gradient thermique, ce qui se trouve réalisé dans la méthode d'ANDRADE (18) pour des fils de molybdène et de tungstène. Le métal utilisé doit être très pur mais la qualité cristalline résultante n'est pas toujours bonne à cause de la très forte tendance à la polygonisation des métaux purs (16).

III-2.3. Préparation par recristallisation secondaire

Cette méthode présente un intérêt relatif car elle s'applique à des cas particuliers. Elle est basée sur l'observation que, dans certains cas, le recuit d'un échantillon

.../

à grains fins peut conduire à des cristaux de dimensions importantes, la croissance des autres grains étant inhibée par la présence d'impuretés ou d'une texture.

Ce procédé a été appliqué au cuivre par KRONBERG et WILSON (19) et par VERBRAAK (20) qui ont opéré par recuit après laminage à froid important (de l'ordre de 90 %). Ces auteurs notent la nécessité d'un chauffage très lent et les cristaux obtenus (grains secondaires) ont une préférence pour certaines orientations par rapport à la matrice recristallisée primaire. Les désorientations résultantes, mesurées par la méthode de SCHULZ, n'excèdent pas quelques minutes.

LACOMBE[21] a obtenu plusieurs mm^3 d'uranium de haute pureté, sans structure apparente sur les diagrammes de LAUE, par recuit de feuilles laminées à température ambiante. Dans ce cas il est nécessaire de chauffer rapidement car cela réduit à la fois le temps d'incubation nécessaire avant que la croissance secondaire se produise et le temps de croissance des grains. Les données communiquées par l'auteur sont les suivantes :

temps d'incubation : 10 h si l'on chauffe à $100°C.mn^{-1}$,
50 h à $100°C.h^{-1}$

croissance : 48 h si l'on chauffe à $100°C.mn^{-1}$,
300 h à $100°C.h^{-1}$

III-2.4. Préparation par écrouissage critique (strain annealing)

Cette méthode, mise au point pour l'aluminium par CARPENTER et ELAM (22), est maintenant classique et la théorie en est bien connue. Elle permet d'obtenir des résultats satisfaisants dans la préparation de monocristaux à partir de polycristaux à grains fins d'aluminium, de fer, mais aussi dans l'amélioration de la qualité cristalline de monocristaux très imparfaits d'uranium (23). .../

Ce procédé est basé sur le fait que la taille des grains qui recristallisent lors d'un recuit, et donc leur nombre, sont fonction de la déformation préalable. La figure 18 montre l'existence d'une déformation critique pour laquelle le nombre de grains recristallisés qui peuvent germer est minimum. Cette déformation, produite le plus souvent par extension, est en général faible : de l'ordre de 1 à 2 %. La taille de grains initiale est un paramètre important ; en effet, cette taille doit être suffisamment faible pour que la déformation soit homogène, ce qui limite les sites possibles de germination et évite que des grains primaires trop importants puissent croître ce qui rendrait leur absorption ultérieure difficile. D'un autre point de vue cette taille initiale ne doit pas être trop faible pour éviter que la croissance normale de la matrice à grains fins puisse avoir lieu, ce qui produirait des ilôts de domaines imparfaits non absorbés. Une taille de 0,1 mm semble favorable (16).

Le plus souvent il s'avère nécessaire d'effectuer le recuit dans un gradient thermique pour éviter toute nucléation parasite. Ceci a été réalisé par HONEYCOMBE (24) qui travaille avec un gradient de $20°C cm^{-1}$ sur de l'aluminium impur et par ARMSTRONG et coll. (25) qui utilisent un gradient de $225°C cm^{-1}$ dans le cas du thorium.

Cependant cette méthode n'a pas donné de résultats satisfaisants dans les cas du zirconium qui subit une transformation allotropique martensitique (26), et du praséodyme et du néodyme dont les transformatinns allotropiques procèdent par germination et croissance (27).

III-2.5. Préparations utilisant la transformation allotropique

Les méthodes rassemblées dans ce paragraphe sont hétérogènes, et leur point commun est d'exploiter l'existence

.../

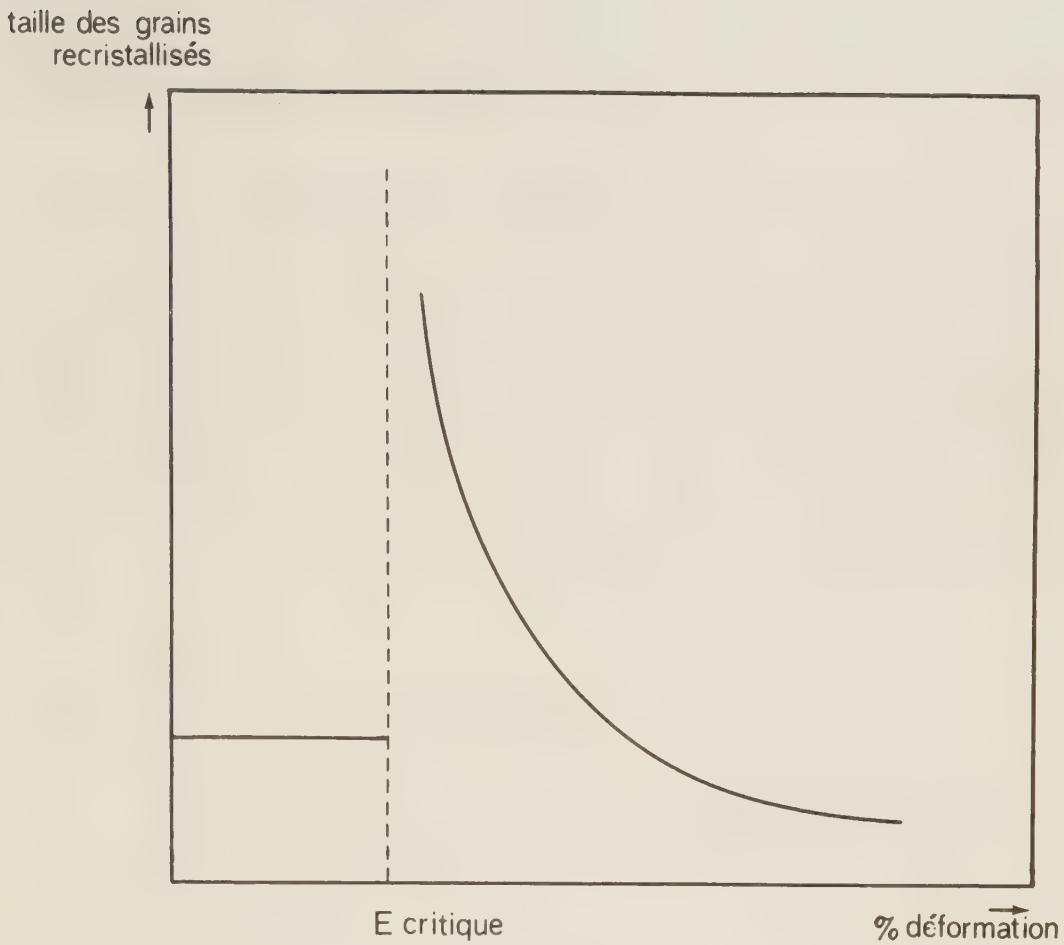


Fig. 18 **Taille des** grains recristallisés en fonction de la déformation préalable. D'après Aust (16).

d'une transformation allotropique. Elles peuvent être classées en deux groupes : d'une part celles où le déplacement de l'interface de transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est contrôlé par l'utilisation d'un gradient thermique, d'autre part celles où sont effectués des cycles thermiques autour du point de transformation suivis de recuits.

III-2.5.1. Déplacement contrôlé de l'interface

Certains auteurs préparent des monocristaux métalliques en contrôlant le déplacement de l'interface de transformation allotropique par le déplacement relatif de l'échantillon et d'un gradient thermique. Ceci a été réalisé par ANDRADE et GREENLAND qui utilisent des fils de fer (18), par SHERBY sur des barres de thallium (29), par MERCIER (23) sur des cristaux d'uranium. Dans le dernier cas les désorientations résultantes atteignent 10°.

III-2.5.2. Cycles thermiques

La théorie de ces méthodes est le plus souvent mal connue et les conditions optimales du traitement sont trouvées expérimentalement.

- ANDERSON et Coll. (30) soumettent du titane à des cycles thermiques sous vide ; les conditions opératoires sont 4h à 1200° puis 3 à 5 jours à 850°, le point de transformation étant 882°C ; ce cycle est répété au moins trois fois. Les cristaux obtenus mesurent de 0,5 à 5 cm de long et leur qualité apparaît bonne aux diagrammes de LAUE. Les auteurs observent que le grossissement des grains n'a pas lieu si le traitement est effectué sous 0,2 atm. d'argon pur.

- BREHM et LEHR (31) préparent des monocristaux de titane en traitant des feuilles laminées à 0,7 mm, le taux de réduction en épaisseur étant de 96 %. Les cristaux subissent un cycle

.../

de une heure à 1000°C suivi d'un recuit de 10 j. à 840°C, l'opération étant effectuée sous vide de 10^{-6} torr. Les cristaux obtenus ont des dimensions de 4 mm x 10 mm et présentent des désorientations de 10' d'arc.

- La méthode précédente reprise par JOURDAN (32) à partir d'un métal dont la pureté est 99,884 %, conduit à des domaines monocristallins atteignant 1 cm^2 dépourvus de structure. Les échantillons utilisés ont une épaisseur de 0,2 mm et le cycle est effectué sous vide de 10^{-10} torr.

- LANGERON et LEHR (33) (26) soumettent du zirconium au cycle suivant : passage en phase β, passage de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ à une vitesse de refroidissement de 150°C.h^{-1} puis recuit de 90 h à 820°C, le point de transformation étant 862°C. Ce cycle est répété plusieurs fois et les dimensions finales des grains dépendent du nombre de cycles : le diamètre des grains qui est de 2 mm après un cycle passe à 10 mm après trois cycles. Le bon résultat du procédé nécessite l'utilisation d'un métal de pureté VAN ARKEL qui contient moins de 500 ppm d'impuretés totales. Les auteurs observent que les grains qui se développent correspondent à des orientations déjà présentes et donc qu'il n'y a pas de nouvelle germination ; de plus ces grains présentent des diagrammes de LAUE plus parfaits que l'ensemble de la matrice et les auteurs attribuent à cette différence de perfection le moteur de la croissance. Dans une étude ultérieure SAYAR et LEHR (35) attribuent l'effet de la multiplication des cycles à la redissolution des impuretés précipitées "qui peuvent ainsi au refroidissement être redistribuées d'une manière plus intéressante". En effet, les auteurs observent que la croissance d'un cristal au cours du recuit ne s'accompagne d'aucune redistribution des impuretés dont le réseau subsiste sur place et constitue un obstacle à la croissance. Après la première étude de LANGERON et LEHR, AUST (16) conclut que la croissance de ces cristaux est apparemment stimulée par les contraintes découlant de la transformation, et qu'elle peut impliquer un mouvement des

.../

joints de grains induit par les contraintes ainsi créées.

- TONNIES et GSCHNEIDNER (27) préparent des monocristaux de praséodyme et de néodyme par cycles thermiques répétés, sous vide. Pour le néodyme le traitement est le suivant : 3 à 12 h en phase cubique, puis 5 à 14 h en phase hexagonale, ceci étant répété 4 à 6 fois. Le recuit final en phase hexagonale dure de 65 à 265 heures. La taille du plus gros grain ainsi obtenu est de 200 mm^3. Pour le praséodyme 1 à 5 cycles (6 à 17 h en phase cubique, puis 19 à 120 h en phase hexagonale) suivis d'un recuit final en phase hexagonale de 1 à 2 semaines produisent des cristaux atteignant 7 cm^3.

III-2.6. Conclusions

Cette revue bibliographique nous a conduit à soumettre nos cristaux de béryllium à divers cycles thermiques, cette méthode produisant des résultats satisfaisants dans le cas des métaux subissant une transformation allotropique. En effet, sur de tels métaux, l'uranium excepté, l'écrouissage critique n'a pas eu des résultats convaincants. Par ailleurs, il est exclu dans notre cas d'essayer de contrôler le déplacement de l'interface de transformation à cause de l'étroitesse du domaine d'existence de la phase cubique (moins de 20°C). Cette même raison rend délicate la réalisation de cycles thermiques autour du point de transformation, la marge possible de fluctuation de la température dans le domaine cubique étant très faible. Nous avons cependant réussi à surmonter cette difficulté essentielle.

Du point de vue théorique la seule indication disponible dans le cadre d'un tel traitement est l'hypothèse formulée par AUST (16) à propos d'une relation possible entre les contraintes produites par la transformation et le déplacement des joints de grains. Nous avons donc été conduits à

.../

accumuler un nombre important d'expériences avant de pouvoir dégager les paramètres principaux et leur influence respective au cours des traitements thermiques.

III-3. CONDITIONS OPERATOIRES DES TRAITEMENTS THERMIQUES

III-3.1. Description de l'appareillage

Nous avons effectué ces traitements thermiques dans un four à résistance du type NRC 2640. La stabilité de l'alimentation électrique du four est assurée par des selfs saturables. L'échantillon, qui a la forme d'un cube de 10 mm de côtés, est placé dans un creuset en glucine cylindrique, de diamètre 1,6 cm et de hauteur 3 cm. Ce creuset prend place au coeur d'un bloc de graphite dont les dimensions (diamètre : 6 cm hauteur : 10 cm) sont importantes par rapport à celles de l'échantillon de manière à assurer la stabilité thermique de l'ensemble. Une telle disposition réduit autant que possible les gradients thermiques parasites puisque l'échantillon se trouve ainsi placé à la fois au centre du bloc de graphite et au centre du four. De plus, un système de couvercles vient compléter ce dispositif de manière à obtenir une parfaite symétrie thermique.

Un groupe de pompage composé d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile permet de réaliser rapidement un vide de 10^{-6} torr.

La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un thermocouple Pt-Pt Rh 10 % placé au contact de la face supérieure de l'échantillon par l'intermédiaire d'une canne en glucine. Les indications de ce thermocouple sont suivies sur un enregistreur MECI. Un thermocouple Pt-Pt Rh 10 % témoin placé dans le bloc de graphite indique la température du four.

.../

Les forces électro-motrices de ces deux thermocouples sont enregistrées en opposition sur un deuxième enregistreur, ce qui permet de suivre très exactement le déroulement de la transformation allotropique par analyse thermique différentielle (A.T.D.). La présence de ce dispositif d'A.T.D. est nécessaire pour être certain à la fois de placer la totalité de l'échantillon dans le domaine cubique et éviter tout début de fusion ; en effet l'écart entre le point de transformation allotropique et le point de fusion est inférieur à 20°C.

La présence d'un régulateur de température particulièrement sensible s'est avérée nécessaire pour éviter des dépassements exagérés du point de consigne susceptibles de provoquer une fusion partielle lorsque l'échantillon est amené en phase cubique. De plus, ce dispositif permet d'obtenir une bonne stabilité de la température lors des recuits ultérieurs en phase hexagonale. Le thermocouple témoin a donc été relié à un régulateur électronique à triple action (proportionnelle, intégrale, différentielle, P.I.D.) qui agit en commandant l'ouverture ou la fermeture des selfs saturables en fonction des écarts de température enregistrés par le thermocouple. De plus, ce régulateur a été équipé d'un dispositif de programmation qui permet de commander la montée ou la descente de la température du four à une vitesse déterminée choisie dans une gamme étendue (de $4°C.h^{-1}$ à $10000°C.h^{-1}$). Il peut sembler a priori que les variations de la température seraient mieux contrôlées si le dispositif de régulation était relié au thermocouple placé au contact de l'échantillon. Des essais préliminaires ont montré que le contrôle de la température à la fin de la transformation n'était pas satisfaisant dans ce cas. En effet, pendant la transformation, au chauffage par exemple, le régulateur enregistre un écart de température qui s'accroît peu à peu puisque la température du point de consigne continue à augmenter alors que celle de l'échantillon ne varie pratiquement pas. Le régulateur commande donc un chauffage plus

.../

important des résistances. A la fin de la transformation la température des résistances est alors supérieure à ce qu'elle devrait être et la fusion ne peut pas être évitée avant que le régulateur ne soit intervenu pour limiter le chauffage des résistances. Par contre, la régulation par l'intermédiaire du thermocouple témoin donne toute satisfaction.

Avec cette installation nous avons toujours pu suivre parfaitement le déroulement de la transformation allotropique, fixer le point de consigne en phase cubique en évitant la fusion, et assurer la stabilité de la température pendant les recuits à $\pm$ 2°C.

III-3.2. Conditions opératoires

Résumé du mode opératoire

Les traitements thermiques appliqués aux échantillons se composent :

- d'une montée en température préliminaire en-dessous du point de transformation
- d'un cycle thermique autour du point de transformation allotropique, cycle qui comporte le passage de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ au chauffage, le maintien en phase β, le passage de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ au refroidissement.
- d'un recuit éventuel en phase hexagonale juste en dessous du point de transformation
- d'un refroidissement final jusqu'à la température ambiante.

Le déroulement de la transformation allotropique est contrôlé par A.T.D., ce qui est particulièrement important au chauffage pour être sûr de placer tout l'échantillon en

.../

phase cubique en évitant tout début de fusion ; en effet, l'étendue du domaine cubique n'est que de 20°C en dessous du point de fusion.

Les paramètres intervenant lors de tels traitements thermiques sont extrêmement nombreux et leur étude systématique débordait le cadre de ces expériences. Aussi, avons-nous été conduits à fixer a priori certains paramètres dont l'influence n'est pas apparue déterminante lors des essais préliminaires.

Etat initial de l'échantillon

Les échantillons sont des cubes de 10 mm de côté prélevés dans des barreaux bruts de tirage CZOCHRALSKY. Cependant, la qualité cristalline varie d'un échantillon à l'autre : la figure 19 montre la différence de structure qui existe entre deux échantillons provenant d'un même barreau de Be-0,3 at % de Cu ; la structure apparaît ici moins marquée dans l'échantillon prélevé vers la tête du barreau. En fait, l'ensemble des expériences nous conduit à penser que la qualité cristalline de départ n'a pas d'importance dans la mesure où la structure produite par le cycle thermique est plus marquée que celle de départ.

Le plus souvent les cristaux sont polis mécaniquement avant les traitements thermiques ce qui permet, dans certains cas, d'observer les figures thermiques sur l'échantillon brut de traitement. L'échantillon a parfois été placé dans le four après révélation thermique sans que la couche superficielle ait été enlevée ; nous n'avons jamais noté que ceci produise un effet particulier lors du traitement thermique ultérieur.

Position de l'échantillon dans le four

L'axe [0001] de l'échantillon est placé verticalement

../

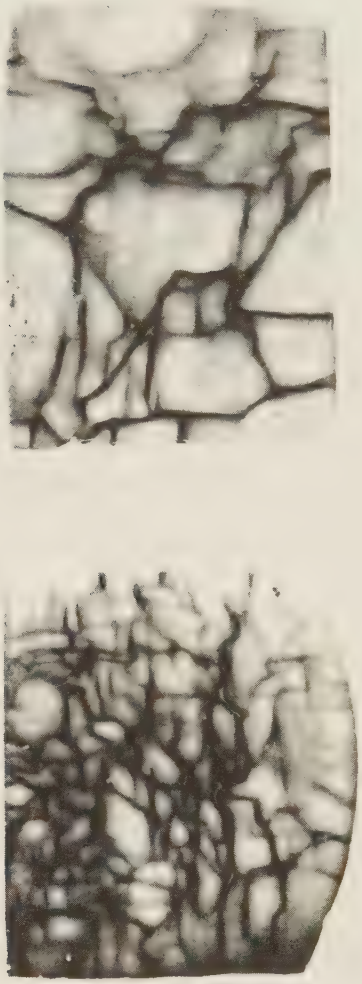


Fig. 19 Différences de structure entre deux échantillons provenant d'un même barreau.

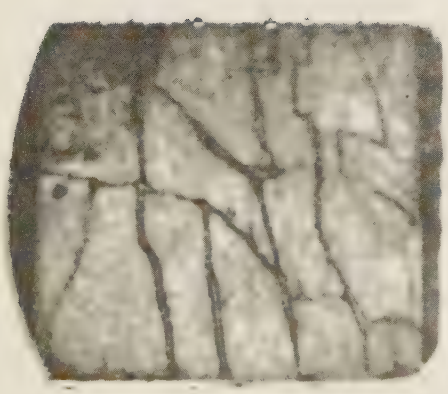


Fig. 20 Structure après un simple recuit en phase hexagonale (x 5)

la migration des joints de grains et nous n'avons pas étudié davantage l'influence de l'atmosphère du four.

Vitesse de chauffage

A priori nous avons chauffé aussi rapidement que possible jusqu'à 1250°C ; en pratique la température est élevée en 30 mn de 800°C, température à laquelle s'effectue le dégazage de l'enceinte, à 1250°C.

La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ au chauffage est toujours effectuée à $10°C.h^{-1}$. Une vitesse plus rapide est impossible à cause de l'étroitesse du domaine cubique ; en effet, les courbes d'analyse thermique différentielle faites sur Be et Be-Cu (II-2) montrent que les pics de transformation et de fusion ne sont nettement séparés que pour des vitesses de chauffage inférieures ou égales à $30°C.h^{-1}$. La nette séparation des pics est très importante car le déroulement de la transformation est suivi par A.T.D. et le chauffage est arrêté dès que la fin du pic de transformation se manifeste ; il faut à ce moment là que le système se stabilise sans atteindre la température de fusion. Nous n'avons pas utilisé de gamme de vitesse inférieure à $10°C.h^{-1}$ car, du fait des jeux mécaniques de l'appareillage, la variation de la température s'effectue alors irrégulièrement et les vitesses instantanées peuvent dépasser $10°C.h^{-1}$.

Temps de maintien en phase cubique

Les temps de maintien en phase cubique ont varié de 3 à 30 h suivant les traitements ; le plus souvent ils ont été d'une vingtaine d'heures. Aucune expérience n'a fait ressortir l'intérêt d'un palier plus ou moins long en phase cubique. Par ailleurs, ce facteur n'a jamais été considéré comme prépondérant par les autres auteurs.

.../

Vitesse de refroidissement après traitement

La vitesse de refroidissement après traitement a été fixée aussi faible que possible pour éviter de recréer des contraintes dans le cristal. Dans la pratique, le refroidissement est effectué à $10°C.h^{-1}$ de 1250°C à 1000°C, à $30°C.h^{-1}$ jusqu'à 600°C, puis à $100°C.h^{-1}$. Dans certains cas particuliers, pour réaliser un refroidissement plus rapide, l'alimentation électrique du four a été coupée, ce qui produit une vitesse de refroidissement de l'ordre de $5000°C.h^{-1}$ conditionnée par l'inertie du four ; ceci est le refroidissement le plus rapide qu'il soit possible d'obtenir.

III-4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

La plupart des résultats expérimentaux ont été obtenus sur des cristaux de béryllium titrant 0,3 at. % de cuivre ; en effet, l'addition de cuivre permet de manipuler plus facilement le matériau en empêchant les clivages suivant les plans de base qui se produisent avec une extrême facilité dans le cas du métal pur. Les échantillons ayant subi plusieurs traitements différents successifs, nous avons adopté une numérotation à deux chiffres : le premier se rapporte à l'échantillon et le deuxième au traitement thermique ; ainsi l'échantillon[2-0]est l'échantillon 2 brut de coupe, il devient [2-1]après le premier traitement thermique, puis[2-2]....

Dans l'exposé qui suit, chaque fois que nous parlons de désorientation sans préciser davantage il s'agit de désorientation entre les axes [0001] mesurée à partir des diagrammes de LAUE. En effet, la symétrie du réseau cristallin par rapport à cet axe est d'ordre 6, celui-ci est donc le plus facile à repérer sur les diagrammes de LAUE, les autres axes étant seulement de symétrie 2.

.../

Pour alléger la description des traitements thermiques au cours de l'exposé nous avons adopté les conventions suivantes :

- la vitesse de chauffage préliminaire étant identique lors de chaque traitement, elle n'est jamais mentionnée.
- le cycle est caractérisé par la vitesse de passage de la transformation au refroidissement qui sera notée "vitesse $\beta \rightarrow \alpha$", et nous parlerons de "cycle terminé à $x°C.h^{-1}$". Le temps de maintien en phase cubique sera précisé seulement lorsque ce paramètre présente un intérêt. La vitesse de passage de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ au chauffage n'est pas mentionnée puisqu'elle est invariante et égale à $10°C.h^{-1}$.
- le recuit en phase hexagonale est caractérisé par sa durée qui va de 0 à 5 jours. Une durée ε signifie que l'échantillon a été chauffé à 1250°C et aussitôt refroidi. La température de ces recuits est toujours la même et égale à 1250°C.
- le refroidissement final peut être de deux sortes. Dans le cas général il est effectué lentement comme cela a été décrit précédemment : nous le désignerons alors par "refroidissement final" sans autre précision. Dans d'autres cas il a été rapide, de l'ordre de $5000°C.h^{-1}$ et nous parlerons de "trempe finale" bien que cette vitesse ne soit pas très importante.

III-4.I. Résultats concernant Be-0,3 at % de Cu

Tous les échantillons proviennent du même barreau préparé par tirage CZOCHRALSKY, ils ont pratiquement la même composition chimique.

III-4.I.I. Simple recuit en phase hexagonale

La figure 20 montre la structure obtenue après deux

.../

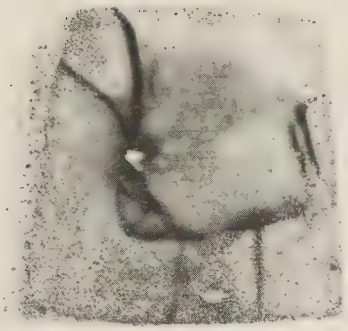
recuits en phase hexagonale à 1250°C, l'un de quelques heures, l'autre de 6 jours. La taille des grains est de 3 mm en moyenne. Les désorientations n'ont pas varié de manière sensible au cours de ce traitement mais la structure s'est légèrement simplifiée.

III-4.I.2. Structure créée par la transformation allotropique

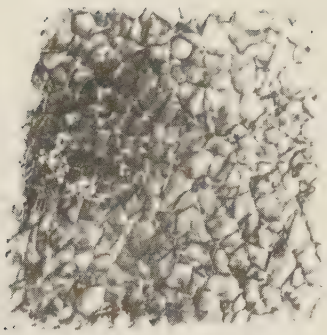
Pour mettre en évidence la structure créée par la transformation allotropique nous avons soumis des échantillons à une trempe finale juste à la fin du cycle. La figure 21 présente trois échantillons bruts d'un tel traitement qui sont composés d'une importante macromosaïque. Ces échantillons avant traitement étaient pratiquement dépourvus de structure, la macromosaïque a donc bien été créée par la transformation $\beta \rightarrow \alpha$, ce qui confirme expérimentalement le rôle de la transformation allotropique dans la création des défauts observés dans les cristaux bruts de solidification. Pour chacun des trois échantillons précédents la vitesse $\beta \rightarrow \alpha$ a été différente et il faut noter que la taille de la macromosaïque diminue quand la vitesse $\beta \rightarrow \alpha$ augmente. Ainsi, pour une vitesse de $10°C.h^{-1}$ la taille moyenne des grains est de 0,64 mm, pour $120°C.h^{-1}$ elle est de 0,42 mm, pour $5000°C.h^{-1}$ elle ne dépasse pas 0,17mm. Tous les autres paramètres ayant été identiques lors des trois traitements thermiques cette modification de la taille des grains est bien due à la vitesse de passage de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

Il faut remarquer sur les clichés de la figure 21 que la structure produite par la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ ne présente pas les caractères d'une structure martensitique. De plus, après la transformation il n'existe pas de relation entre la nouvelle structure et celle de départ. Le passage des points de transformation efface donc bien la texture antérieure.

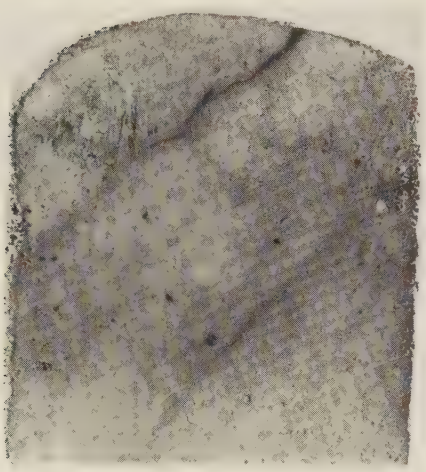
.../



[4-2] état initial (x 5)

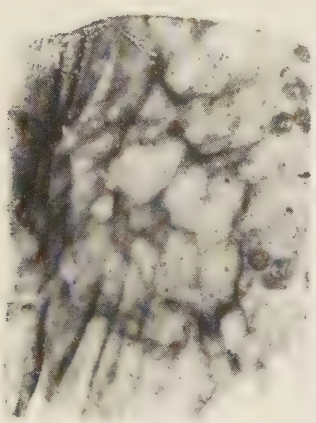


[4-3] $10°C.h^{-1}$.(x 5)

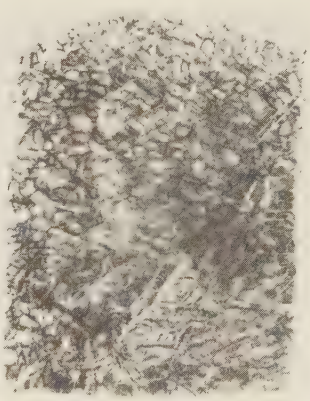


[9-2] état initial (x 5)

[9-3] $120°C.h^{-1}$.(×4,8)



[5-2] état initial (x 5)



[5-3] $5000°C.h^{-1}$.(×4,7)

Fig. 21 Structures créées par la transformation allotropique. Influence de la vitesse de refroidissement au passage de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$

III-4.I.3. Effet des cycles multiples sur l'élimination de la structure

Plusieurs essais comportant des cycles multiples ont été effectués, au cours desquels la vitesse $\beta \rightarrow \alpha$ a été égale à $10°C.h^{-1}$ dans tous les cas. Les résultats de ces expériences sont rassemblés dans la figure 22.

- l'échantillon [4-1] a subi 3 cycles identiques de 3h30, chacun d'eux étant suivi d'un recuit de 15h. Après le refroidissement final l'échantillon présente une macro-mosaïque dont la taille varie de 0,74 mm à 1,5 mm ; les désorientations sont de quelques degrés.

- le cristal[9-1] a été cyclé quatre fois, les quatre cycles étant identiques et d'une durée de 3h, et les recuits ont été de 17h après chacun des 3 premiers cycles et 3 jours après le quatrième cycle. Après le refroidissement final l'échantillon présente deux grains désorientés entre eux de 40' à l'intérieur desquels les désorientations sont inférieures à 30'.

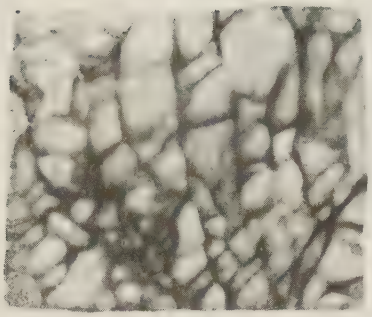
- le cristal précédent a subi un cinquième cycle d'une durée de 16h suivi d'un recuit de 80h. Après ce traitement l'échantillon[9-2] présente deux grains désorientés de 1° à l'intérieur desquels les désorientations sont inférieures à 30'.

Il faut remarquer que les deux échantillons précédents, [9-1] et [9-2], ont été positionnés de la même manière dans le four ; cependant leurs orientations après traitement sont tout à fait différentes et les lignes thermiques ne présentent pas de corrélation entre elles. Les deux structures paraissent sans relation.

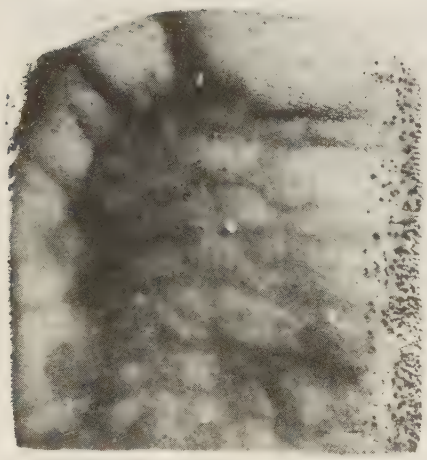
III-4.I.4. Influence du temps de recuit après un cycle terminé à $10°C.h^{-1}$

Les résultats produits par un recuit de durée variable

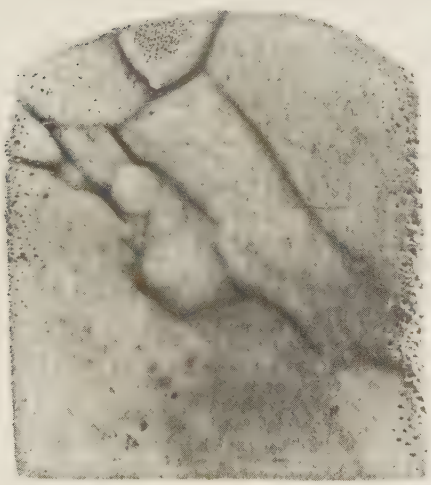
.../



[4-1] 3 cycles. 15 h de recuit après chaque cycle (x 5)



[9-1] 4 cycles. 17 h de recuit après chacun des 3 premiers, 3 jours après le quatrième cycle (x 4,9)



[9-2] 1 cycle supplémentaire. 80h de recuit (x 5)

Fig. 22 Effet du nombre des cycles sur la structure

après un cycle terminé à $10°C.h^{-1}$ sont rassemblés dans la figure 23.

- nous avons vu dans le paragraphe III-4.I.2. que le cristal [4-3] brut d'un tel cycle présente une macromosaïque dont la taille moyenne est de 0,64 mm.

- après polissage mécanique le même cristal a subi un recuit & suivi d'une trempe. Ce bref recuit provoque un grossissement général du grain dont la taille moyenne passe à 0,96 mm. Ce cristal, [4-4] , présente localement des désorientations de 2° et entre deux points distincts celles-ci atteignent 10°.

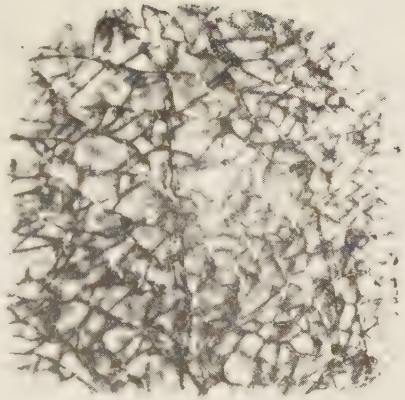
- plusieurs expériences ont été faites dans lesquelles les durées de recuit ont varié de 1 à 5 jours. Les résultats obtenus sont variables suivant les échantillons, la structure se simplifiant plus ou moins vite. Il n'apparaît pas de corrélation entre la simplification de la structure et le temps de recuit. En effet, l'examen des trois échantillons dont le temps de recuit a été 1 jour, montre que : l'un, [3-1], présente un grain unique et une sous-structure peu marquée, le deuxième, [5-1], est constitué d'une macromosaïque dont la taille moyenne varie de 1 à 2 mm, le troisième, [6-1], présente plusieurs grains dont l'un a une sous-structure nettement simplifiée. D'autre part, l'augmentation du temps de recuit n'entraîne pas une atténuation progressive de la structure comme le montrent les clichés des échantillons [4-2] et [5-2] pour lesquels le recuit a duré 5 jours.

Pour toute cette série d'expériences les temps de maintien en phase cubique ont varié de 14h à 30h mais aucune corrélation n'apparaît entre ce facteur et la qualité cristalline résultante.

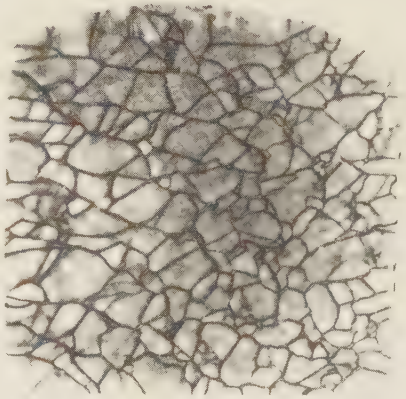
Il ressort de cette série d'expériences que l'élimination de la structure au cours du recuit suivant un cycle terminé à $10°C.h^{-1}$ s'effectue suivant une cinétique aléatoire.

.../

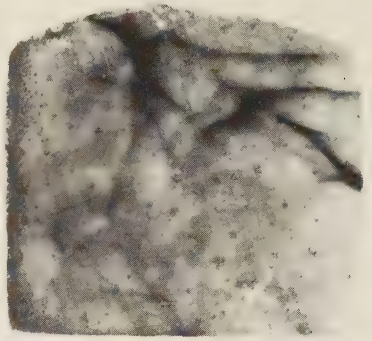
Fig. 23 Evolution de la structure en fonction de la durée du recuit après un cycle terminé à $10°C.h^{-1}$. (x 5)

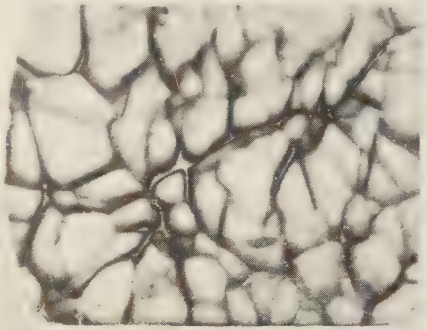


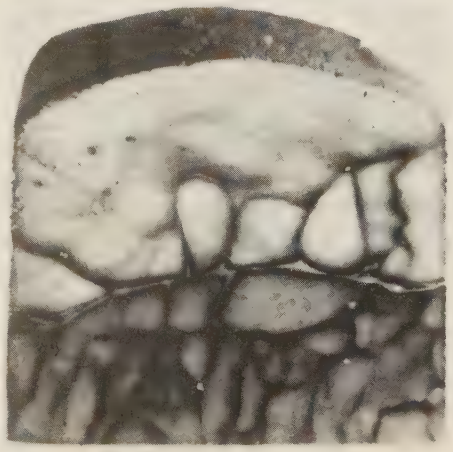
[4-3] recuit nul



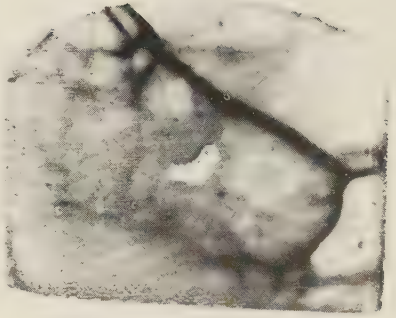
[4-4] recuit €

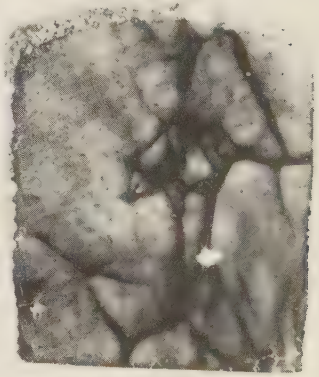






[3-1]
[5-1] recuit 1 jour
[6-1]





[4-2]
[5-2] recuit 5 jours

III-4.I.5. Influence du temps de recuit après un cycle terminé à 120°C.h^{-1}

La figure 24 rassemble les résultats obtenus pour des durées de recuit variant de 0 à 5 jours après un cycle terminé à 120°C.h^{-1}.

- Le cristal [9-3] brut de transformation présente une macromosaïque dont la taille moyenne est de 0,42 mm.

- Le même cristal après polissage mécanique a subi un recuit ℰ après lequel il a été trempé. Le traitement suffit à révéler la structure et l'échantillon [9-4] présente alors : d'une part un grossissement général du grain qui atteint 1,16 mm, et d'autre part un grossissement très supérieur pour deux grains dont la taille est 4,1 mm.

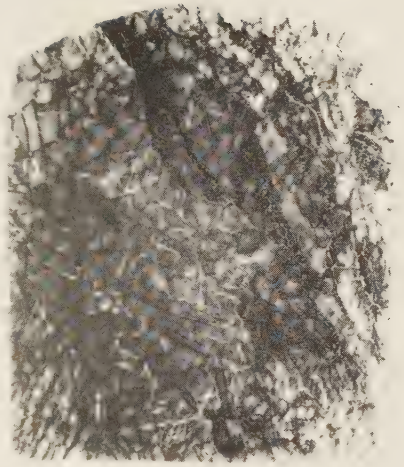
- Le cristal [7-2] a été recuit pendant 1 jour. Il se compose alors d'un grain prépondérant qui n'est pas totalement dépourvu de lignes thermiques mais celles-ci, peu nombreuses, n'ont pas des contours fermés. Il faut noter qu'il n'y a pas de grains parasites inclus dans le grain prépondérant et que les grains moins importants ne présentent pas une sous-structure plus marquée.

- L'échantillon [6-2] a été recuit pendant 5 jours et après ce traitement il est monocristallin à part deux petits grains périphériques désorientés de 10' à 20' par rapport au grain principal. Ce grain principal ne présente qu'un segment de ligne thermique nette qui peut révéler une fracture. Une topographie BERG-BARRETT indique que les désorientations à travers tout le cristal n'excèdent pas 4' (figure 25) ; une topographie LANG par réflexion montre qu'il subsiste dans le cristal une micromosaïque et de nombreuses dislocations (figure 26).

A travers cette série d'expériences il apparaît que, après un tel cycle, le temps de recuit a une influence très

.../

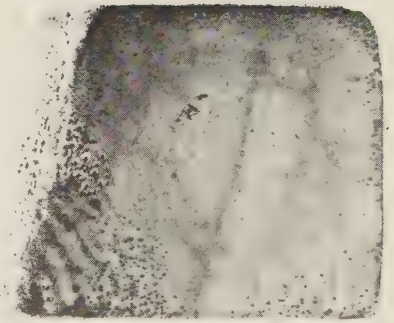
Fig. 24 Evolution de la structure en fonction de la durée du recuit après un cycle terminé à $120°C.h^{-1}$. (x 5)



[9-3] recuit nul

[9-4] recuit ε

[7-2] recuit 1 jour



[6-2] recuit 5 jours

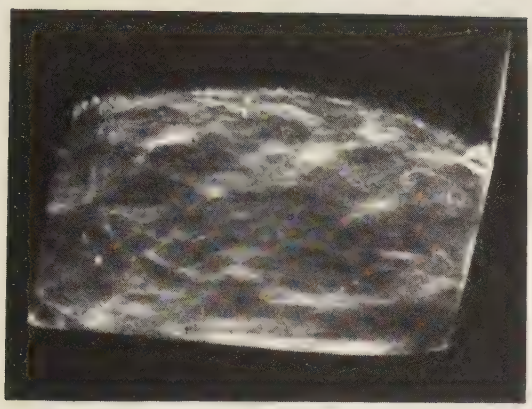


Fig. 25 Topographie Berg-Barrett
de l'échantillon [6-2]
Divergence du faisceau : 4'

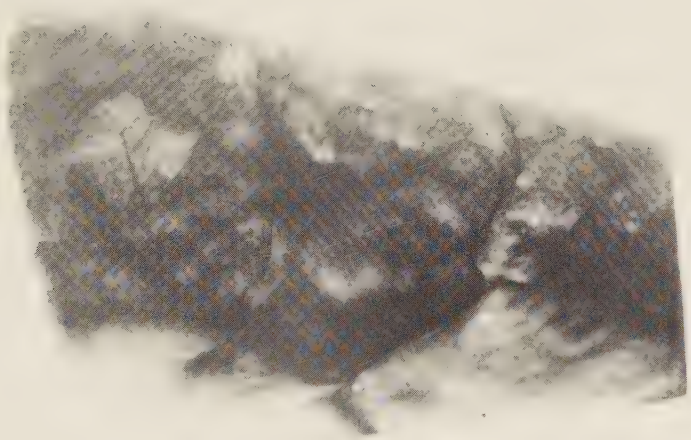


Fig. 26 Topographie Lang en réflection de l'échantillon [6-2]
Aspect de la micromosaïque

nette sur l'élimination de la structure.

III-4.I.6. Influence du temps de recuit après un cycle terminé à 5000°C.h^{-1}

La figure 27 rassemble les résultats obtenus lorsque la vitesse $\beta \rightarrow \alpha$ est aussi rapide que possible, soit 5000°C.h^{-1} environ.

- Le cristal [5-3] a été trempé après un tel cycle ; la structure est très importante après un tel traitement et la taille de la macromosaïque ne dépasse pas 0,17 mm.

- Le même échantillon trempé après un recuit ε présente un grossissement très important du grain. La structure est alors composée d'une vingtaine de grains de taille plus ou moins importante et pratiquement dépourvus de lignes thermiques : échantillon[5-4]. Un seul ilôt de la macromosaïque [5-3] subsiste. Les clichés de LAUE montrent que les grains sont désorientés de quelques degrés entre eux et qu'à l'intérieur de certains grains les désorientations n'excèdent pas 30'.

- L'échantillon [1-2] a subi un recuit de 1 jour. Après ce traitement 5 ou 6 grains de taille équivalente subsistent et il n'y a plus trace de la structure brute de transformation. Les grains ne sont pas dépourvus de lignes thermiques mais les contours de celles-ci ne sont pas fermés.

- Le cristal [2-3] a été recuit pendant 5 jours. Les lignes thermiques sont encore nombreuses après un tel traitement. D'ailleurs cette structure ne semble pas stabilisée puisque ce cristal présente la trace de joints qui ont migré pendant le temps de la caractérisation, temps bref en comparaison du temps de recuit. La désorientation entre deux grains est voisine de 10°.

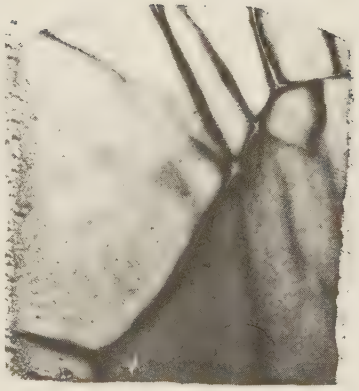
Ainsi, l'ensemble de ces expériences montre que, après

.../

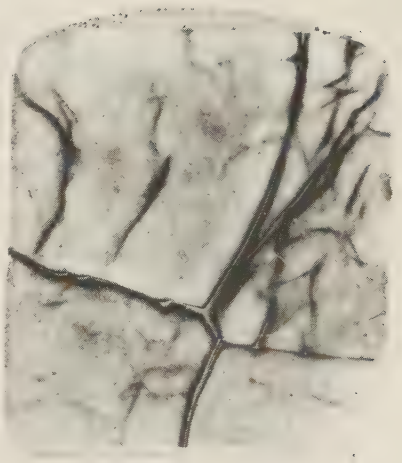
Fig. 27 Evolution de la structure en fonction de la durée du recuit après un cycle terminé à 5000°C.h^{-1} (x 5)

[5-3] recuit nul

[5-4] recuit ε



[1-2] recuit 1 jour



[2-3] recuit 5 jours

un tel cycle, la croissance de quelques grains s'effectue très rapidement d'abord mais semble atteindre très vite un équilibre métastable, et l'augmentation du temps de recuit n'apporte aucune diminution de la structure.

III-4.2. Résultats concernant le béryllium C.R.

Les résultats concernant le béryllium C.R. sans addition sont rassemblés dans la figure 28.

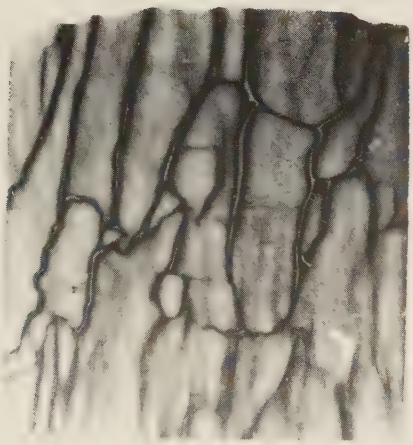
- L'échantillon [10-0] est brut de tirage CZOCHRALSKY. Les grains sont de taille importante, en forme de lamelles irrégulières.
- Le cristal [10-1] montre l'effet sur l'échantillon précédent d'un cycle terminé à 120°C.h^{-1} suivi d'un recuit de 5 jours. La structure est alors tourmentée mais le nombre de grains est réduit. L'échantillon présente la trace de clivages suivant les plans de base qui sont caractéristiques de la mauvaise tenue mécanique du matériau.
- Le cristal [10-2] montre la structure créée dans l'échantillon précédent par un cycle terminé à 5000°C.h^{-1}. La macromosaïque a une taille de 0,17 à 0,34 mm.
- L'échantillon précédent trempé après un recuit ε présente un grossissement rapide de quelques grains au détriment de la matrice dont il subsiste encore un ilôt (échantillon[10-3])
- L'échantillon [11-1] a subi un jour de recuit après un cycle terminé à 5000°C.h^{-1}. Après un tel traitement le cristal est composé de plusieurs grains non totalement dépourvus de sous-structure.

III-5. CONCLUSIONS ET DISCUSSION

Nos résultats expérimentaux permettent de préciser le

.../

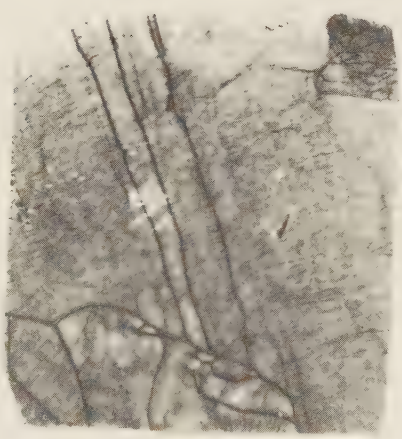
Fig. 28 Effet des traitements thermiques sur le béryllium C.R.



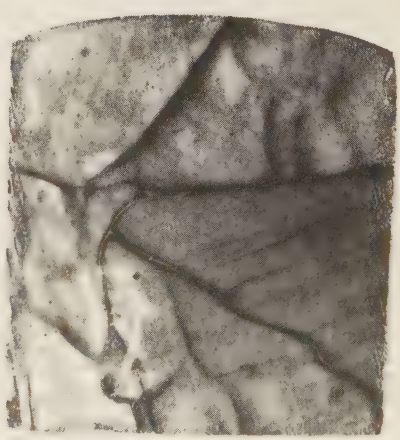
[10-0] Brut de tirage
(x 5)

[10-1] 5 jours de recuit
après un cycle
terminé à $120°C.h^{-1}$
(x 4,9)

[10-2] recuit nul après
un cycle terminé
à $5000°C.h^{-1}$
(x 4,9)



[10-3] recuit ε
(x 5)



[11-1] recuit 1 jour après
un cycle terminé à
$5000°C.h^{-1}$ (x 5)

mécanisme par lequel la structure s'élimine au cours du recuit effectué après des cycles thermiques. L'étude de l'alliage (Be, Cu) montre que deux paramètres jouent un rôle très important lors de tels traitements thermiques : la vitesse $\beta \rightarrow \alpha$ et le temps de recuit. Par ailleurs, nous discuterons l'effet du nombre des cycles et celui de la présence de cuivre.

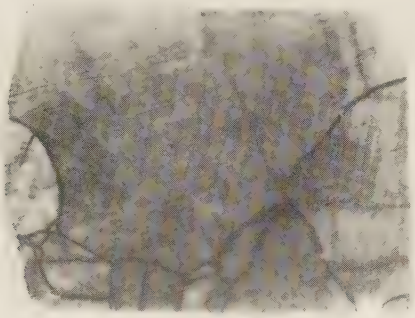
Mécanisme d'élimination de la structure

Nous avons vu au cours des paragraphes précédents que, à la fin du cycle, l'échantillon présente une macromosaïque importante ; cette structure se simplifie au cours du recuit ultérieur et le mécanisme de cette simplification est une recristallisation secondaire. En effet, les clichés de la figure 29 montrent que les joints des grains en cours d'expansion sont concaves et se déplacent vers leur centre de courbure, ce qui réduit leur surface et donc leur énergie ; ceci indique que la force motrice de la croissance réside dans le gain d'énergie produit par la réduction de la surface de joint de grain comme l'admettent la plupart des auteurs (36) (37) (17). Nos observations confirment ce fait car, le plus souvent, la densité des lignes thermiques apparaît équivalente dans deux grains dont l'un croît aux dépends de l'autre, et la force motrice ne peut donc pas être la différence de densité de défauts.

Nous constatons que la croissance secondaire est précédée d'un temps d'incubation pendant lequel un grossissement général des grains de la matrice se produit ; la comparaison des clichés [4-3] et [4-4] de la figure 23 indique que ceci a lieu par coalescence de grains voisins, les joints s'éliminant progressivement sur place. Les désorientations mesurées à ce stade sont localement de 1° à 2° et atteignent 10° entre des points différents de l'échantillon. Ce phénomène de coalescence

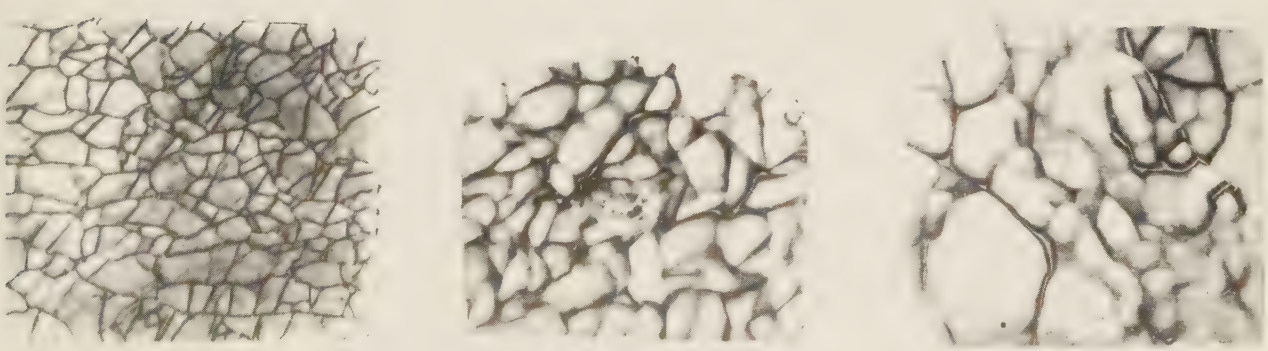
.../

Fig. 29 Joints concaves présentés par les grains en cours de croissance secondaire (x 5)



échantillons	4-4	4-1	5-1
Vitesse $\beta \rightarrow \alpha$ $°C.h^{-1}$	10	10	10
nombre de cycles	1	3	1
durée du recuit après chaque cycle	10 mn	15h	24h
dimensions de la macromosaïque	0,64 mm	0,74 à 1,5 mm	1 à 2 mm

a) paramètres des différents traitements thermiques



[4-4] [4-1] [5-1]

b) macrographies correspondantes

Fig. 30 Comparaison des effets sur la structure du nombre des cycles et du temps de recuit.

a déjà été observé par d'autres auteurs (33) (39).

A la fin de la période d'incubation certains grains se sont développés plus rapidement aux dépends de leurs voisins et atteignent une taille beaucoup plus importante, comme le montre le cliché [9-4] de la figure 24 ; ces grains peuvent alors continuer à croître suivant le processus de recristallisation secondaire.

Le fait que les grains secondaires présentent des orientations aléatoires par rapport au cristal de départ peut être dû à ce que les traitements thermiques mettent en jeu deux transformations allotropiques successives. Une autre hypothèse résulte de l'observation faite par DIMITROV (41) que, lors d'un phénomène de coalescence, la désorientation du grain résultant par rapport aux grains voisins serait supérieure à celle des grains parents.

Nous avons vu que le mécanisme prépondérant de l'élimination de la structure au cours du recuit est la recristallisation secondaire. Cependant il est vraisemblable que, à un degré moindre, le phénomène de coalescence intervient également pendant toute la durée du recuit. En effet, ceci expliquerait que les grains en cours de croissance secondaire ne soient pas totalement dépourvus de lignes thermiques comme le montre le cliché [7-2] de la figure 24, ces lignes thermiques révélant des joints en cours d'élimination.

Influence de la vitesse β → α

La vitesse β → α apparaît comme étant le facteur prépondérant des traitements thermiques car elle conditionne à la fois la possibilité et la rapidité d'élimination de la structure.

Les échantillons bruts de transformation présentent une

.../

macromosaïque dont les dimensions sont une fonction décroissante de la vitesse $\beta \rightarrow \alpha$. Ceci est certainement en relation avec le temps d'incubation qui apparaît d'autant plus bref que la vitesse $\beta \rightarrow \alpha$ a été plus rapide : ainsi pour $10°C.h^{-1}$ il est de plusieurs heures, puisque l'un des échantillons recuits pendant 24 h. ne présente pas encore de croissance secondaire ; pour $120°C.h^{-1}$ il est de quelques minutes, et pour $5000°C.h^{-1}$ il est pratiquement nul. Ainsi, dans l'hypothèse de coalescence que nous avons introduite, l'existence d'un temps d'incubation implique que les joints entre grains voisins s'éliminent d'autant plus facilement que la vitesse $\beta \rightarrow \alpha$ a été plus rapide.

La cinétique de recristallisation secondaire apparaît aussi très liée à la vitesse $\beta \rightarrow \alpha$, et il en est de même de l'élimination des lignes thermiques résiduelles provenant de la coalescence. Ainsi pour $10°C.h^{-1}$ la croissance se poursuit plus ou moins lentement suivant les essais ; après 5 jours de recuit la perfection est encore médiocre : ceci est vraisemblabelement lié à la cinétique de la coalescence que nous avons observée pour une telle vitesse $\beta \rightarrow \alpha$, les joints résiduels s'éliminant difficilement. Lorsque la vitesse $\beta \rightarrow \alpha$ est de $120°C.h^{-1}$ les grains secondaires croissent régulièrement au détriment de la macromosaïque et les défauts s'éliminent ; après 5 jours de recuit l'échantillon est monocristallin et les désorientations n'excèdent pas 4'. Pour une vitesse de $5000°C.h^{-1}$ les grains secondaires se développent très rapidement dans un premier temps ; mais par la suite aucun grain n'arrive à devenir prépondérant et à absorber les autres, et l'augmentation du temps de recuit n'entraîne alors aucune évolution de la structure.

Il existe donc une gamme de vitesses favorables pour lesquelles un temps de recuit relativement bref conduit à un monocristal de bonne perfection. Pour des vitesses plus faibles les lignes thermiques résiduelles s'éliminent moins

.../

bien. Lorsque les vitesses sont plus importantes plusieurs grains sont en concurrence et ne s'éliminent pas.

Influence du temps de recuit

Le recuit en phase hexagonale permet à la croissance secondaire de se produire et aux lignes thermiques résiduelles de s'éliminer. Dans la gamme des vitesses $\beta \rightarrow \alpha$ favorables, l'augmentation du temps de recuit conduit à l'élimination de la structure et après 5 jours de recuit l'échantillon présente 4' de désorientation dans son ensemble.

Influence du nombre des cycles

Il est intéressant de comparer les résultats de trois traitements dans lesquels les cycles ont été identiques et terminés à $10°C.h^{-1}$. Les différences entre les traitements proviennent du nombre des cycles et de la durée du recuit ; les valeurs de ces différents paramètres sont rassemblées dans le tableau de la figure 30. La taille de la macromosaïque résultante est différente pour chacune des expériences.

Entre les échantillons [4-4] et [5-1] seule la durée du recuit a varié et nous observons que le recuit le plus long produit une macromosaïque de dimensions plus importantes. L'échantillon [4-1] dont le temps de recuit est intermédiaire par rapport aux précédents présente également une macromosaïque dont les dimensions sont intermédiaires par rapport aux précédentes, et ceci bien que cet échantillon ait été soumis à trois cycles successifs.

Ainsi, la multiplication des cycles ne compense pas la brièveté du temps de recuit, et il apparaît donc que le nombre des cycles n'est pas un facteur important en comparaison du temps de recuit en phase hexagonale.

.../

Cas du béryllium C.R.

La comparaison des résultats obtenus sur le béryllium C.R. avec ceux obtenus sur l'alliage (Be, Cu) est intéressante. Elle montre, d'une part, que la macromosaïque résultante a sensiblement la même taille pour les deux matériaux après un cycle terminé à $5000°C.h^{-1}$; d'autre part, après un tel cycle, la vitesse de recristallisation secondaire est semblable, le temps d'incubation étant inexistant. Il apparaît, par contre, qu'un recuit de cinq jours après un cycle terminé à $120°C.h^{-1}$ laisse subsister des lignes thermiques dans le béryllium C.R. alors que celles-ci disparaissent totalement dans le cas des alliages (Be, Cu).

Les échantillons de béryllium C.R. et d'alliage (Be, Cu) se comportent donc de la même manière dans le cas d'un cycle terminé à $5000°C.h^{-1}$, mais, par contre, après un cycle terminé à $120°C.h^{-1}$, l'élimination de la structure est plus facile dans le cas des alliages (Be, Cu).

III-6 COMPARAISON DU TRAITEMENT QUE NOUS PROPOSONS POUR ELIMINER LA STRUCTURE AVEC CEUX MIS AU POINT PAR LES AUTRES AUTEURS.

En nous basant sur les expériences décrites précédemment, nous proposons un traitement nouveau permettant, par élimination de la structure, d'améliorer très sensiblement la qualité cristalline du béryllium brut de solidification unidirectionnelle. Il consiste donc en un cycle thermique unique autour du point de transformation allotropique suivi d'un recuit en phase hexagonale.

L'élimination de la structure est conditionnée par la vitesse de refroidissement au passage de la transformation allotropique. Dans le cas d'un alliage de béryllium titrant

.../

0,3 at. % de cuivre, nous avons obtenu un monocristal présentant moins de 4' de désorientation à travers un volume de 1 cm^3 par un cycle terminé à 120°C.h^{-1} suivi d'un recuit de 5 jours.

Ce traitement entre dans le groupe de ceux qui font intervenir une transformation allotropique, mais il se distingue des autres par certains points. Tout d'abord aucun écrouissage préalable du matériau n'est nécessaire ce qui permet de travailler sur des cristaux massifs. Ce point distingue notre méthode de celle par écrouissage critique et de celle appliquée par LEHR au titane, qui est relative à des cristaux fortement laminés.

D'un autre point de vue il faut noter la brièveté du traitement par rapport aux méthodes par cycles multiples. En effet, les traitements de GSCHNEIDNER peuvent atteindre 40 jours alors que dans notre cas 8 jours suffisent. Cette brièveté est le résultat de l'optimisation de la vitesse $\beta \rightarrow \alpha$ qui permet d'éliminer la structure au cours d'un seul recuit relativement bref en phase hexagonale. Toutefois, nous avons travaillé sur des échantillons dont la désorientation initiale ne dépassait pas 10° ; dans le cas d'un cristal où les désorientations sont nettement plus importantes il est possible que plusieurs cycles soient nécessaires pour les éliminer progressivement.

Il importe aussi de remarquer que le traitement s'effectue en atmosphère contrôlée et non sous vide. Il n'est pourtant pas exclu que le traitement sous vide élevé puisse abaisser encore le taux des dislocations résiduelles ; en effet, une récente étude de JOURDAN (42) a montré que le recuit sous vide élevé (10^{-3} torr) d'échantillons d'aluminium laisse subsister beaucoup moins de dislocations que le même traitement effectué à l'air, et ceci aussi bien dans le cas de l'écrouissage critique que dans celui de la recristallisation secondaire.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a été entreprise en vue d'éliminer les désorientations cristallines existant dans les cristaux de béryllium obtenus par tirage Czochralsky.

Le début de notre étude fait ressortir la difficulté d'améliorer la qualité cristalline par la modification des paramètres de tirage. La qualité cristalline résultante est très irrégulière et souvent médiocre. L'addition de cuivre permet d'améliorer les qualités mécaniques du matériau mais ne réduit pas sensiblement la structure présente dans les cristaux bruts de tirage. L'étude par analyse thermique différentielle du système Be-Cu dilué en cuivre a permis de préciser la partie correspondante du diagramme.

Pour caractériser la structure présente dans les cristaux nous avons mis au point une méthode de révélation thermique des joints de grains et sous-joints de grains. Le contraste thermique ainsi obtenu est nettement visible tant que les désorientations de part et d'autre du joint de grain ne deviennent pas inférieures à 10 minutes d'arc.

Les désorientations cristallines observées dans les cristaux bruts de solidification unidirectionnelle sont une conséquence de la transformation allotropique que subit le matériau. Ceci nous a conduit à étudier cette transformation allotropique en relation avec les directions préférentielles de croissance observées. Nous avons montré que cette transformation procède par germination et croissance. Une méthode graphique permet de retrouver les angles expérimentaux de croissance par un accolement particulier des deux phases. Cet accolement

.../

nécessite des dislocations, ce qui justifie bien que la qualité médiocre des cristaux bruts de solidification unidirectionnelle soit due à la transformation allotropique.

Par ailleurs, les échantillons bruts de transformation montrent effectivement un très important réseau de lignes thermiques.

La deuxième partie de notre étude met en évidence la possibilité d'améliorer la qualité cristalline du béryllium par traitement thermique. Nos expériences montrent que l'optimisation de la vitesse $\beta \rightarrow \alpha$ à la fin d'un cycle thermique permet d'obtenir par recristallisation secondaire l'élimination de la structure au cours d'un recuit ultérieur en phase hexagonale. Un tel procédé présente l'avantage de ne pas nécessiter d'écrouissage préalable ; de plus il est relativement rapide par rapport à d'autres techniques.

Par cette méthode, à partir d'un cristal de 1 cm^3 dont les désorientations étaient de quelques degrés, nous avons obtenu moins de 4 minutes de désorientation à travers tout le volume.

REFERENCES

---

(1) G. WYON, J.M. MARCHIN, P. LACOMBE
Rev. Métallurg. 56 N° 6, (1959)

(2) P.E. DOHERTY, R.S. DAVIS
Acta Métallurg. vol 7 (1959)

(3) G. WYON, J.M. MARCHIN, P. LACOMBE
Mem. Scient. Rev. Metallurg. LVIII. N° 9, (1961)

(4) P.N.T. UNWIN, G.W. LORIMER, R.B. NICHOLSON
Acta Métallurg. vol. 17, N° 11 (1969)

(5) G. WYON
Met. Corr. Ind. N° 538 (1970)

(6) G. WYON, J.M. MARCHIN, P. LACOMBE
Mem. Scient. Rev. Metallurg. LX N° 4 (1963)

(7) C. GOUX
Mém. Scient. Rev. Metallurg. LVIII N° 10 (1961)

(8) V.D. SCOTT, Miss H.M. LINDSAY
"Conf. Internat. sur la métallurgie du Be"
Grenoble (1965)

(9) G. CHAMPIER, A. LE BOT
"Conf. Internat. sur la métallurgie du Be"
Grenoble (1965)

(10) S.M. GELLES, J.J. PICKETT, E.D. LEVINE, W.B. NOWAK
"The Metallurgy of Be" Inst. of Metals Monograph
and report series N° 23.

(11) A.J. MARTIN, A. MOORE (1959)
J. of less common metals N° 1

(12) K.D. SINELNIKOV, V.E. IVANOV, V.M. AMONENKO, G.F. TIKHINSKY
(1963) "The metallurg. of Be". Inst. of metals monograph
and report series N° 23.

(13) W.G. BURGERS
Metall. Wirstchaft (1934) N° 13

(14) J. DELOCHE, Y. MALMEJAC, B. SCHAUB (1972)
J. of Cryst. Growth, N° 13-14.

(16) K.T. AUST
"The Art and Science of Growing Crystals"
GILMAN (1963)

(17) P. LACOMBE
Journées d'automne de Métallurgie. Oct 1972.

(18) E.N. da C. ANDRADE (1937)
Proc. Roy Soc. London, AI63

(19) M.L. KRONBERG, F.H. WILSON (1949)
Trans AIME, 185.

(20) C.A. VERBRAAK (1960)
Acta Mét. N° 8

(21) P. LACOMBE, N.A. DE LIBAMATI, D. CALAIS (1959)
Compte Rendu 249.

(22) H.C.H. CARPENTER, C.F. ELAM (1921)
Proc. Roy. Soc. 100.

(23) J. MERCIER, D. CALAIS, P. LACOMBE (1958)
Compte Rendu N° 246

(24) R.W.K. HONEYCOMBE (1959)
Metallurg. Rev. N° 4

(25) P.E. ARMSTRONG, O.N. CARLSON, J.F. SMITH (1959)
J. Appl. Phys. N° 30

(26) J.P. LANGERON, P. LEHR (1958)
Rev. Metallurg. LV N° 10

(27) J.J. TONNIES, K.A. GSCHNEIDNER Jr.
J. of Crystal Growth (1971) N° 1

(29) O.D. SHERBY (1958), Trans. AIME N° 2I2

(30) E.A. ANDERSON, D.C. JILLSON, S.R. DUNBAR (1953)
Trans. AIME N° I97

(31) C. BREHM, P. LEHR,
Met. Corr. Ind. Juillet-Août 1971 N° 551-552

(32) C. JOURDAN, D. ROME-TALBOT, J. GASTALDI (1972)
Phil. Mag. Vol 26, N° 4.

(33) J.P. LANGERON, P. LEHR (1956)
Compte-Rendu N° 243

(35) A. SAYAR, P. LEHR
Met. Corr. Ind, Avril 1972 N° 560

(36) P.A. BECK, Ph.R. SPERRY, (1950)
J. Appl. Phys. N° 21

(37) P. LACOMBE, A. BERGHEZAN (1951)
Metal Ihterfaces, Am. Soc. f. Metals

(38) H. HU
Trans AIME N° 224 (1962)

(39) C. RZEPSKI, J. MONTUELLE
Compte Rendu 254 (1962)

(40) R. GAY
Cours de cristallographie, livre II.

(41) O. DIMITROV
Mem. Scient. Rev. Metallurg. LXII N° 1 (1965)

(42) J. GASTALDI, P. MARZO, C. JOURDAN
J. of Cryst. Growth N° 18 (1973)

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale